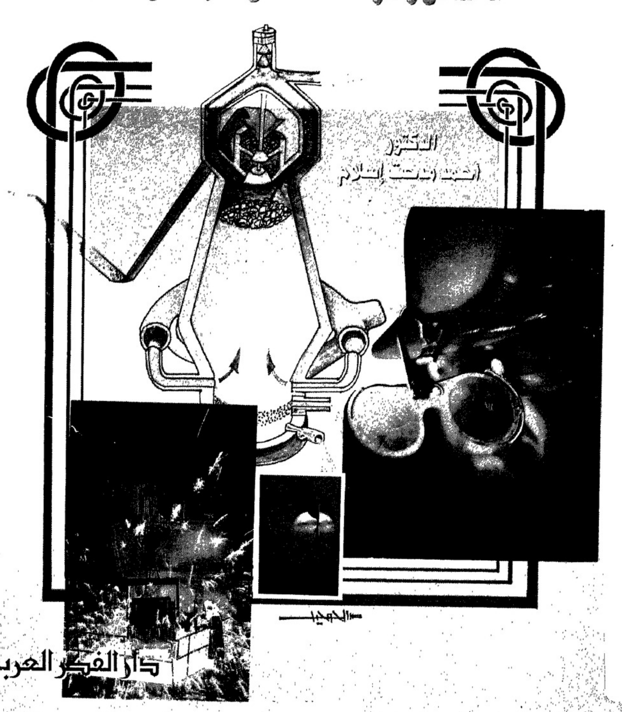
الصناعات الكيميائية

الجزء الأول

الأحماض والقواعد. استخلاص الفلزات من خاماتها



الصناعات الكيميائية

الأحماض والقواعد ـ استخلاص الفلزات من خاماتها

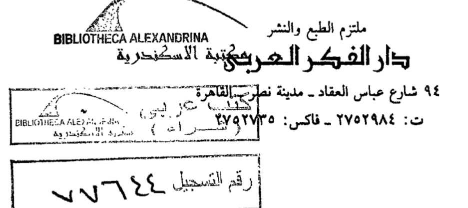
الأستاذ الدكتور

أحمد مدحت إسلام

أستاذ الكيمياء المتفرغ

وعميد كلية العلوم الأسبق بجامعة الأزهر

١٤١٨هـ / ١٩٩٧م



ملتزم الطبع والنشر

دار الفكر العربي

٩٤ شارع عباس العقاد ـ مدينة نصر ـ القاهرة

ت: ٢٧٥٢٩٨٤ ـ فاكس: ٢٧٥٢٧٣٥

٦٦١ أحمد مدحت إسلام.
أح ص ن الصناعات الكيميائية : الأحماض والقواعد، استخلاص الفلزات من خاماتها / أحمد مدحت إسلام .ـ القاهرة : دار الفكر العربي، ١٩٩٧.
١١٦ ص : إيض ؛ ٢٤ سم .
تدمك : ٨ ـ ٠٩٩٥ ـ ١٠ ـ ٩٧٧.
١ ـ الصناعات الكيميائية. أ ـ العنوان.

إخراج فني / أيمن رزق هيبة

محتويات الكتاب

الموضوع الصفحة

استخلاص الفلزات من خاماتها

مقدمة

يعتقد الناس أن الصناعات الكيميائية هى الصناعات التى تنتج المواد الكيميائية فقط، ولكنها فى حقيقة الأمر تعنى أكثر من ذلك، فالصناعات الكيميائية تتضمن عادة تحويل بعض المركبات الكيميائية إلى مركبات أخرى متنوعة، وإلى سلع ومنتجات متباينة، ويصعب جدا أن نجد إحدى الصناعات تخلو من إحدى طرق الكيمياء وأساليبها.

وأغلب الصناعات الكيميائية الأساسية التى تتضمن تحضير مواد رئيسية مثل الأحماض والقواعد وأملاحها، غير معروفة لعامة الناس؛ وذلك لأن الناس لا يستخدمون هذه المواد مباشرة فى حياتهم اليومية.

والأمثلة على ذلك كثيرة ومتعددة، فحمض الكبريتيك مثلا، وهو مادة أساسية فى مجال الصناعات الكيميائية لا يستعمل مباشرة فى حياتنا اليومية، ولكنه يدخل فى كثير من العمليات الصناعية الأخرى مثل صناعة المخصبات الزراعية والمبيدات وصناعة البترول وغيرها.

كذلك نترات الأمونيوم مثلا، ليس لها استعمال يومى بين الناس، ولكنها ذات أهمية خاصة فى صناعة المفرقعات، والمخصبات، كما أنها تستخدم مثلا فى تحضير أكسيد النتروز المستخدم فى طب الأسنان.

كذلك فإن الإيثيلين وكلوريد الفاينيل يعتبر كل منهما من المواد الهامة فى الصناعات الكيميائية، وذلك لأنها تصل إلى المستهلك فى صور أخرى متعددة، ومواد لا حصر لها، مثل مواد التنظيف الجاف، ولدائن البولى إثيلين وبولى كلوريد الفاينيل وبعض الألياف الصناعية وبعض المواد الأخرى المشابهة لها.

وعلى الرغم من أن ملح الطعام والسكر مواد كيميائية أيضا، إلا أن تحضير هذه المواد لا يعد من صلب طرق التصنيع المستخدمة فى الصناعات الكيميائية، فالملح يستخرج عادة من مياه البحار بطرق فيزيائية مثل التركيز أو التبخير، أو يستخرج من مناجم خاصة فى باطن الأرض.

كذلك يعد السكر أحد المنتجات الزراعية، وهو يحضر من قصب السكر أو من البنجر بالعصير والتركيز ثم البلورة.

وهكذا يمكن القول بأن الصناعات الكيميائية تستخدم مواد كيميائية لإنتاج مواد كيميائية أخرى متعددة الأصناف والأغراض.

ولا يقتصر الأمر على ذلك فقط، فالكيمياء تلعب دورا هاما ورئيسيا فى صنع كثير من المنتجات الأخرى، فهى عامل رئيسى مثلا فى عمليات استخلاص الفلزات من خاماتها، وتحضيرها للاستخدام فى مختلف الأغراض، وصنع بعض السبائك منها.

والطرق المستخدمة لهذا الغرض، مثل عمليات الصهر والتنقية هى فى حقيقة الأمر عمليات كيميائية تعتمد أساسياتها على نوع خاص من التفاعلات الكيميائية.

كذلك تستخدم طرق الكيمياء وأساليبها فى صناعة اللدائن والألياف الصناعية، وهى تتضمن تحويل جزيئات كيميائية صغيرة إلى جزيئات أخرى كبيرة بطرق البلمرة والتكثيف وما إليها.

وإذا نظرنا إلى المواد الخام التى تحضر منها مختلف المواد الكيميائية الأخرى لوجدناها تتلخص فى بعض المواد العضوية، مثل الفحم، والبترول، والغاز الطبيعى، أو فى بعض المواد غير العضوية مثل الجير والملح، والكبريت، وصخور الفوسفات وما شابهها.

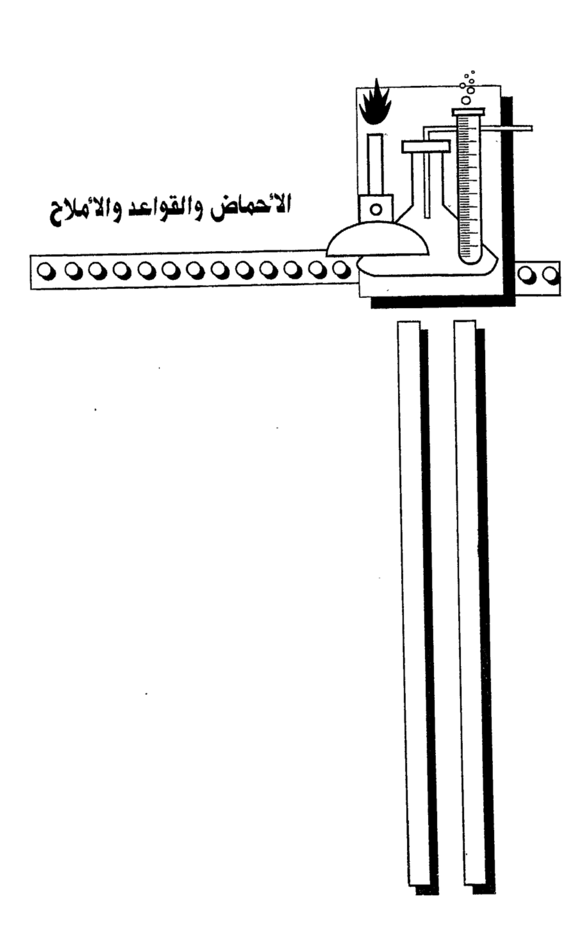
والمواد العضوية مثل الفحم والبترول والغاز الطبيعى تعطى عند تصنيعها مواد أخرى على درجة عالية من الأهمية مثل : الفينول والطولوين والبنزين، والجازولين والكيروسين، وبعض الكحولات مثل : الكحول الإثيلى والمثيلى، وهذه المواد تستخدم فى كثير من الصناعات الكيميائية الأخرى مثل صناعة الأصباغ واللدائن والأدوية والألياف الصناعية وأحبار الطباعة وغيرها.

أما المواد غير العضوية السابقة فهى تستخدم فى صنع كثير من المواد الكيميائية الهامة، مثل الأحماض والقواعد التى لا تستقيم الصناعات الكيميائية فى غيابها، وأملاحها المختلفة التى تستخدم فى كثير من الصناعات مثل صناعات الورق والنسيج والمخصبات والمبيدات والزجاج والأسمنت والسيراميك والجلود وغيرها.

يضاف إلى ذلك أن بعض المعادن التى تستخلص منها الفلزات المختلفة تتركب من بعض هذه المواد غير العضوية.

وهكذا، نجد أن الصناعات الكيميائية تعد دعامة كبرى فى برامج التصنيع التى تضعها أغلب الدول، وعلى أكتافها تقوم أغلب أنواع الصناعات الأخرى.

الأحماض والقواعد والأملاح



الأحماض والقواعد والأملاح

تعد الأحماض والقواعد من أهم المواد التى يستخدمها المشتغلون بالكيمياء، وينتشر استعمالها فى كثير من مجالات الصناعة وغيرها من المجالات، ولذلك فهى تعتبر من المواد الأساسية التى تعتمد عليها الصناعات الكيميائية فى كل مجال من مجالاتها.

وبعض هذه الأحماض معروف لعامة الناس، ويستخدمونه فى حياتهم اليومية، مثل حمض الخليك، فهو يضاف على هيئة محلول مخفف يعرف باسم الخل، إلى السلاطة وبعض أنواع من الطعام، ويعطيها طعما خاصا ومحببا إلى الكثيرين.

كذلك نحن نعرف حمض الليمونيك [حمض الستريك] الموجود بعصير الليمون، والذى يستخدم بكثرة فى صنع أنواع من المشروبات والحلويات، كما نعرف حمض الكربونيك الناتج من إذابة غاز ثانى أكسيد الكربون فى الماء والمستخدم فى صنع أنواع مختلفة من المياه الغازية، وهو الذى يعطيها ذلك الفوران الذى يحبب الناس فى شربها.

وأهم الأحماض بالنسبة للصناعات الكيميائية الأساسية، هى تلك الأحماض التى لا نستعملها عادة فى حياتنا اليومية، وهى تلك الأحماض الثلاثة المعروفة باسم الأحماض المعدنية، وهى حمض الكبريتيك، وحمض النتريك، وحمض الهدروكلوريك.

ويمكن أن يضاف إلى هذه الأحماض حمض رابع هو حمض الفوسفوريك. وهذه الأحماض لها أهمية خاصة فى كثير من العمليات الصناعية،

وتدخل فى صلب كثير من الصناعات، مثل صناعة اللدائن والأصباغ، والمفرقعات والمبيدات وبعض أنواع المخصبات الزراعية، وفى عمليات تكرير البترول وتحضير المنظفات الصناعية وغيرها. وهى تلعب دورا أساسيا فى كل هذه الصناعات.

ويجب ألا ننسى أن حمض الهيدروكلوريك يوجد منه قدر ما فى معدة الإنسان، وهو أحد العوامل التى تساعد على هضم الطعام، كذلك يعد أحد أملاح حمض الفوسفوريك، وهو فوسفات الكالسيوم، من المكونات الرئيسية فى عظام الإنسان وغيره من الحيوان.

كذلك فإن القواعد، مثل هدروكسيد الصوديوم، وكربونات الصوديوم، والنشادر، لها دور هام فى كثير من الصناعات مثل صناعة الصابون، والمنظفات الصناعية، وصناعة الورق والحرير الصناعى والنسيج، وصناعة الدواء وبعض أنواع المخصبات الزراعية وغيرها.

ولا يمكن تصور علم الكيمياء أو الصناعات الكيميائية فى غياب مثل هذه الأحماض والقواعد الأساسية.

أما الأملاح، فهى تتكون عادة بتفاعل الحمض مع القاعدة، ويمكن القول أن الملح يتكون من الحمض عندما تحل ذرة من الفلز محل ذرة أو أكثر من ذرات هدروجين الحمض.

وكثير من هذه الأملاح يخدم أغراضا رئيسية فى الصناعات الكيميائية، فبعضها يعمل كمخصبات زراعية مثل أملاح النترات والفوسفات، وبعضها يدخل فى صناعة المنظفات، وفى صناعة الورق والنسيج، كما أن منها ما يستعمل فى صنع أنواع من الطلاء، ويدخل فى صناعة الأسمنت والخزف والبورسلين وفى عمليات البناء، أو فى عمليات التصوير أو فى صنع الدواء.

وسنعرض فى الفصول التالية بعض الطرق المستخدمة فى صناعة الأحماض المعدنية الثلاثة وحمض الفوسفوريك، وكذلك طرق تصنيع كل من هدروكسيد الصوديوم، وكربونات الصوديوم، والنشادر، باعتبار هذه المواد هى المواد الأساسية فى كل الصناعات الكيميائية الأخرى.

الأحماض

حمض الكبريتيك

حمض الكبريتيك أحد الأحماض المعدنية الثلاثة، بل هو يعد أهم هذه الأحماض؛ لأنه يستخدم فى كثير من العمليات الصناعية المختلفة، كما يستعمل فى تحضير عدة مئات من المواد الكيميائية الهامة التى يحتاجها الإنسان فى حياته اليومية.

ويحضر الحمض عادة بأكسدة الكبريت أولا إلى غاز ثانى أكسيد الكبريت الذى يتفاعل بعد ذلك مع أكسجين الهواء معطيا غاز ثالث أكسيد الكبريت الذى يعطى عند ذوبانه فى الماء حمضا مخففا هو حمض الكبريتيك.

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2.$$

$$SO_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow SO_3.$$

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4.$$

وتتم الخطوة الأولى للتفاعل بسهولة كبيرة، وذلك بحرق الكبريت فى تيار من الهواء، ولكن الخطوة الثانية التى يتحول فيها ثانى أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت لا تتم بسهولة، بل هى تحتاج إلى عامل مساعد لإتمام هذه الأكسدة مثل أكاسيد النتروجين أو فلز البلاتين أو أكسيد الفناديوم.

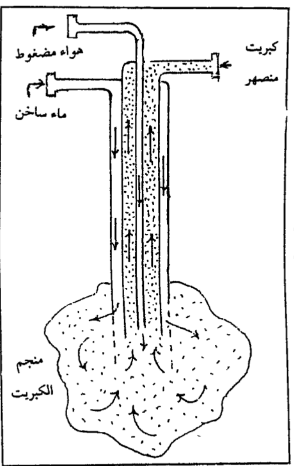
ونظرا لضخامة الكميات التى تحتاجها الصناعات المختلفة من حمض الكبريتيك، فإن الأمر يقتضى البحث عن عنصر الكبريت واستخراجه من باطن الأرض بكميات تكفى لمجابهة هذه الاحتياجات.

وتوجد مناجم الكبريت بصفة أساسية فى إيطاليا وفى جزيرة صقلية، وكذلك فى الولايات المتحدة الأمريكية.

ويستخرج الكبريت من مناجمه فى إيطاليا بحرق جزء منه واستقبال الجزء المنصهر الذى يصعد فوق سطح الأرض، ولكن هذه الطريقة غير اقتصادية، ولذلك يستخرج الكبريت من باطن الأرض فى الولايات المتحدة بطريقة أحدث تعرف باسم طريقة «فراش Frasch» نسبة إلى مبتكرها.

وتتلخص هذه الطريقة فى دفع عدة أنابيب تحيط كل منها بالأخرى إلى باطن الأرض فى المنطقة التى يوجد بها الكبريت الخام.

ويدفع فى الأنبوبة الخارجية ماء ساخن، ويصل قطر الأنبوبة إلى نحو خمسة عشر سنتيمترا، وعندما يصل هذا الماء الساخن إلى رواسب الكبريت فى باطن الأرض، يبدأ الكبريت فى الانصهار، ويصعد إلى سطح الأرض عن طريق الأنبوبة الوسطى التى يصل قطرها إلى نحو ٧,٥ من السنتيمترات، ويساعد على ذلك تيار من الهواء المضغوط يدفع فى الأنبوبة الداخلية التى يصل قطرها إلى نحو ٢,٥ من السنتيمترات.



طريقة فراش لاستخراج الكبريت من باطن الأرض

ويستفاد فى هذه الطريقة من انخفاض درجة الحرارة التى ينصهر عندها الكبريت، وهى قليلة التكاليف، والكبريت الناتج منها عالى النقاوة.

وهناك طريقتان لتحضير حمض الكبريتيك صناعيا، تعرف الأولى منهما باسم طريقة الغرف الرصاصية، وتعرف الطريقة الثانية باسم طريقة التماس، وتعتمد كلتا الطريقتين على أكسدة غاز ثانى أكسيد الكبريت إلى غاز ثالث أكسيد الكبريت فى وجود عامل مساعد.

طريقة الغرف الرصاصية : Lead Chamber Process

استخدمت هذه الطريقة لتحضير حمض الكبريتيك صناعيا فى خلال القرن الثامن عشر، وهى تعتمد على أكسدة غاز ثانى أكسيد الكبريت باستخدام بعض أكاسيد النتروجين.

ولا تحتاج هذه الطريقة إلى كميات كبيرة من أكاسيد النتروجين، فهذه الأخيرة تعمل كعامل مساعد فقط ويعاد استخدامها فى دورة الغازات التى تتضمنها العملية. ويتم تحضير أكاسيد النتروجين إما بإمرار تيار الهواء وغاز ثانى أكسيد الكبريت فوق أحواض خاصة تحتوى على حمض النتريك، أو يتم تحضيرها بأكسدة النشادر بالهواء على شبكة من فلز البلاتين.

أما غاز ثانى أكسيد الكبريت فيحضر فى الطريقة القديمة بحرق بعض كبريتيدات الفلزات مثل كبريتيد الحديد أو كبريتيد الرصاص أو كبريتيد النحاس، وكان من المفضل استخدام كبريتيد الحديد [بايريت الحديد] فى هذه الطريقة لأنه يحتوى فى أغلب الأحوال على قدر زائد من الكبريت، وبذلك يمكنه أن يعطى كميات كبيرة من غاز ثانى أكسيد الكبريت عند حرقه فى الهواء. يضاف إلى ذلك أن بايريت الحديد بعد اشتعاله كان يستمر فى الاحتراق وحده مادام هناك تيار كاف من الهواء.

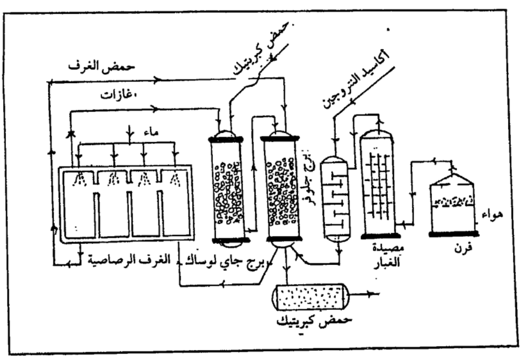
وعند زيادة الطلب على حمض الكبريتيك، لم تعد كميات بايريت الحديد تكفى لإنتاج غاز ثانى أكسيد الكبريت المطلوبة، ولذلك استبدل البايريت بكتل الكبريت التى كانت تحرق فى فرن خاص.

وتتم فى هذه الطريقة أكسدة غاز ثانى أكسيد الكبريت بأكاسيد النتروجين فى غرف من الخشب يغطى سطحها الداخلى بطبقة من فلز الرصاص، ولهذا عرفت هذه الطريقة باسم طريقة الغرف الرصاصية.

والسبب فى استخدام شرائح من فلز الرصاص لتبطين هذه الغرف، أن الرصاص عندما يتفاعل مع أبخرة حمض الكبريتيك الناتجة من عملية الأكسدة تتكون على سطحه طبقة رقيقة من كبريتات الرصاص التى لا تقبل الذوبان فى الماء أو فى الحمض، ولهذا فهى تحمى طبقة الرصاص الواقعة تحتها وتمنعها من التآكل والذوبان.

وعادة ما تستعمل فى هذه الطريقة أربع حجرات فى نظام متتابع بحيث تقع كل واحدة منها وراء الأخرى، وتبلغ سعة هذه الحجرات أو الغرف مجتمعة عدة آلاف من الأمتار المكعبة، ويسمح هذا الحجم الكبير بالتقاء خليط الغازات معا وحدوث الأكسدة، ويرش من قمة كل غرفة من هذه الغرف رذاذ من الماء لإذابة حمض الكبريتيك الناتج.

وتبدأ الطريقة بإحراق الكبريت فى فرن خاص يمر فيه تيار من الهواء، ثم يمرر خليط الغازات الساخنة الذى يتكون من غاز ثانى أكسيد الكبريت والهواء فى ممر طويل لترسيب ما قد يعلق بهذا الخليط من شوائب أو غبار، ثم يمرر على



تحضير حمض الكبريتيك بطريقة الغرف الرصاصية

أوعية خاصة بها بعض حمض النتريك حتى يحمل معه هذا الخليط بعض أكاسيد النتروجين المطلوبة لإتمام الأكسدة.

وقد يستبدل هذا الممر ببرج خاص يقوم بامتصاص الشوائب والغبار، كما قد يستخدم برج آخر لخلط الهواء وغاز ثانى أكسيد الكبريت بأكاسيد النتروجين.

ويدفع خليط الهواء وثانى أكسيد الكبريت وأكاسيد النتروجين بعد ذلك فى قاع برج خاص يحتوى على حلقات من السيراميك أو البورسلين، ويعرف هذا البرج باسم «برج جلوفر» «Glover»، ويسقط من قمة هذا البرج رذاذ من خليط من حمض الغرف، وهو الحمض المتكون فى الغرف الرصاصية، وبعض حمض الكبريتيك المحمل بأكاسيد النتروجين الوارد من برج آخر يعرف باسم «برج جاى لوساك» «Guy Lusae».

وتحمل الغازات الساخنة الخارجة من الجزء السفلى من برج جلوفر أكاسيد النتروجين معها، كما تحمل معها بخار الحمض، وتدخل بها إلى الغرف الرصاصية حيث تتم أكسدة غاز ثانى أكسيد الكبريت إلى غاز ثالث أكسيد الكبريت، ويلاحظ أن الغازات تكون عديمة اللون تقريبا فى الحجرة الأولى لعدم احتواء هذه الغازات على الأكاسيد العليا للنتروجين، ثم يتلون خليط الغازات فى الغرفة الأخيرة بلون أحمر ضارب إلى البنى بسبب تكون فوق أكسيد النتروجين.

ويؤدى رذاذ الماء المتساقط من سقوف هذه الغرف إلى إذابة بعض هذه الغازات وبعض أبخرة الحمض الناتجة من أكسدة ثانى أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت، ويتجمع الحمض الناتج الذى يعرف باسم حمض الغرف على قاع هذه الغرف على حين تعاد الغازات إلى قمة برج جاى لوساك.

وتتكون الغازات الخارجة من الغرف من خليط من أكاسيد الكبريت وبعض أكاسيد النتروجين، بالإضافة إلى بعض غاز النتروجين الناتج من الهواء المستخدم فى الأفران لإحراق الكبريت.

ويقابل هذا الخليط عند دخوله إلى برج جاى لوساك تيارا من حمض الكبريتيك المخفف نسبيا والذى لا يزيد تركيزه على ٨٠٪، وتساعد قطع فحم الكوك التى يشحن بها برج جاى لوساك على الاختلاط الجيد بين تيار الحمض وتيار الغازات، ويقوم حمض الكبريتيك بامتصاص أكاسيد النتروجين من هذه

الغازات مكونا مركبا يعتقد أنه حمض نتروزوكبريتيك $NO.\ HSO_4$ ، ويعيدها مرة أخرى إلى برج جلوفر.

ويتضح من ذلك أن الفائدة الأساسية لبرج جاى لوساك هى الاحتفاظ بأكاسيد النتروجين فى دورة الغازات، أما برج جلوفر فهو يعيد هذه الأكاسيد إلى الغرف الرصاصية، بالإضافة إلى أنه يساعد على خفض درجة حرارة هذه الغازات والغازات الأخرى الآتية من أفران أكسدة الكبريت إلى نحو ٥٠ْ درجة سلزيوس، بالإضافة إلى أنه يساعد كذلك على تركيز الحمض الوارد من الغرف.

ويتجمع الناتج النهائى من حمض الكبريتيك فى قاع برج جلوفر، ويسحب منه كل فترة، ويحتوى هذا الحمض على قليل من كبريتات الرصاص، وآثار من الزرنيخ، وبعض أكاسيد النتروجين، ويمكن التخلص من أكاسيد النتروجين بإضافة بضع بلورات من كبريتات الأمونيوم إلى هذا الحمض.

وقد تطورت هذه الطريقة فى زمن لاحق، واستبدلت الغرف الرصاصية بأبراج أسطوانية يتساقط من قمتها رذاذ الماء، وتبرد من خارجها بتيار من الماء، ثم حلت محلها طريقة أخرى أحدث منها تعرف بطريقة التماس.

طريقة التماس Contact Process :

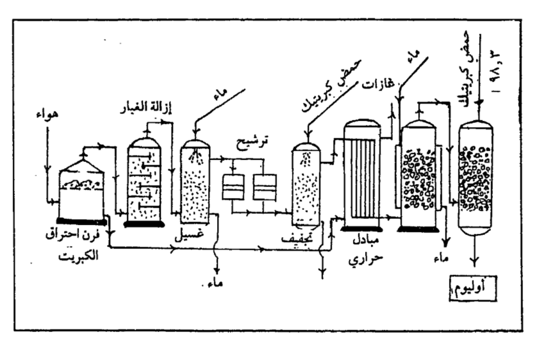
لا يتفاعل غاز ثانى أكسيد الكبريت مع الأكسجين مباشرة، ويمكن الاحتفاظ بخليط جاف منهما مدة طويلة دون أن يحدث تفاعل بينهما. ويستلزم حدوث هذا التفاعل وجود عامل مساعد أو حافز، مثل أكاسيد النتروجين فى طريقة الغرف الرصاصية.

وقد استخدم فيما بعد فلز البلاتين المجزأ تجزيئا دقيقا لإحداث هذا التفاعل وعرف باسم «أسود البلاتين» «Platinum Black» وكان يرسب على ألياف الأسبستوس فى الطريقة التى عرفت باسم «طريقة باديشه» «Badische»، أو يرسب على كبريتات المغنسيوم اللامائية فى الطريقة التى عرفت باسم طريقة «جريللو» «Grillo».

وقد استبدل البلاتين فى طرق أخرى أكثر حداثة بأكسيد الفناديوم [V_2O_5] الذى يصنع على هيئة أقراص صغيرة يعبأ بها برج التفاعل.

ويلاحظ أن هذه الطريقة تعتمد اعتمادا كبيرا على نشاط العامل الحافز المستخدم، ولذلك يجب المحافظة على نشاطه طول الوقت، ويقتضى ذلك تخليص غاز ثانى أكسيد الكبريت الناتج من حرق الكبريت من جميع الشوائب الموجودة به والتى قد تسبب تسمم العامل المساعد وفقدانه لنشاطه.

وبعض هذه الشوائب قد يظهر على هيئة غبار دقيق من بعض ذرات الكبريت التى قد تعلق بالغاز، أو بعض آثار من الزرنيخ والزئبق والفوسفور التى قد تترسب على سطح العامل المساعد وتقلل كثيرا من نشاطه وفعاليته، ولذلك يجب التخلص من الغبار فى أبراج خاصة ثم غسل الخليط الغازى فى أبراج أخرى وترشيحه بعد ذلك وهو رطب للتخلص نهائيا من هذه الشوائب.



تحضير حمض الكبريتيك بطريقة التماس

وقد وجد أن كمية ثالث أكسيد الكبريت الناتجة فى تفاعل الأكسدة تزداد بزيادة كمية غاز الأكسجين، ولهذا السبب تزداد كمية الهواء المصاحبة لغاز ثانى أكسيد الكبريت بحيث يتكون خليط التفاعل الغازى من نحو ٧٪ من ثانى أكسيد الكبريت، ونحو ١٠٪ من الأكسجين، ونحو ٨٣٪ من النتروجين.

كذلك وجد أن جزءا من غاز ثالث أكسيد الكبريت المتكون فى التفاعل يتفكك عند درجة الحرارة العالية، وخاصة أن تفاعل غاز ثانى أكسيد الكبريت مع غاز الأكسجين تفاعل طارد للحرارة كما يبدو من المعادلة التالية :

$$SO_2 + {}^1/_2\, O_2 \rightleftharpoons O_3 + 32160 \quad \text{Cal.}$$

ولذلك يجب الحفاظ على درجة حرارة خليط التفاعل عند حدود معينة للحصول على أفضل نسبة من ثالث أكسيد الكبريت، فقد وجد أن خليط الغازات السابق يعطى نحو ٩٦٪ من ثالث أكسيد الكبريت عند ٥٠٠° سلزيوس، ولكن الناتج ينخفض إلى نحو ٨٥٪ إذا ارتفعت درجة الحرارة إلى ٧٠٠° سلزيوس.

ولا يحدث التفاعل بين الغازين إلا بعد رفع درجة حرارة الخليط الغازى إلى حد معين لا يزيد على ٥٠٠° سلزيوس على الأكثر، ولهذا فإنه بعد انتهاء ترشيح خليط الغازات، يجفف الخليط بإمراره فى برج مملوء بالكوارتز ويتساقط من قمته حمض كبريتيك متوسط القوة، ثم يدفع إلى مبادل حرارى يعمل بالاستفادة من الحرارة الناتجة من فرن حرق الكبريت، وذلك لرفع درجة حرارة الخليط إلى نحو ٤٠٠° سلزيوس، ثم يدفع إلى برج التفاعل حيث ترتفع درجة حرارته مرة أخرى إلى نحو ٥٥٠° سلزيوس.

ونظرا لأن التفاعل طارد للحرارة، فإنه يلزم تبريد برج التفاعل من الخارج بإمرار الغازات الداخلة إليه حول سطحه الخارجى مما يساعد على خفض درجة الحرارة فى داخل البرج إلى نحو ٤٢٠° سلزيوس. كما أنه يساعد على تسخين الغازات الداخلة إليه إذا لم تكن عملية التبادل الحرارى عالية الكفاءة. ويمكن إجراء هذا التبريد بتيار ماء يمر فى قميص يحيط ببرج التفاعل، وذلك للمحافظة على كفاءة الحافز والحصول على نسبة عالية من غاز ثالث أكسيد الكبريت.

ويحتوى غاز ثالث أكسيد الكبريت الناتج من التفاعل على نسبة عالية من غاز النتروجين الموجود أصلا فى الهواء المستخدم فى عملية الأكسدة، ولكنه لا يؤثر على حصيلة التفاعل.

ولا يذوب ثالث أكسيد الكبريت بسهولة فى الماء، ولذلك فهو يدفع إلى برج خاص يتساقط من قمته رذاذ من حمض الكبريتيك تركيزه نحو ٩٨,٣٪. وتؤدى هذه الطريقة إلى إنتاج حمض كبريتيك مدخن يعرف باسم «أوليوم» «Oleum» وهو عادة ما يكون نقيا وخاليا من الزرنيخ، ويمكن الاحتفاظ بتركيز الحمض الناتج عند ٩٨,٣٪ بإدخال تيار محسوب من الماء من قمة البرج، ثم استخدام هذا الحمض مرة أخرى فى امتصاص ثالث أكسيد الكبريت.

حمض الهيدروكلوريك

يحضر حمض الهدروكلوريك بتسخين كلوريد الصوديوم مع حمض آخر أقل تطايرا مثل حمض الكبريتيك.

ويتم هذا التفاعل على خطوتين، حيث تتكون فى الخطوة الأولى كبريتات الصوديوم الهدروجينية، وذلك عند إجراء التفاعل عند درجات الحرارة العادية أو المتوسطة، ثم تتكون فى الخطوة الثانية كبريتات الصوديوم عند رفع درجة حرارة خليط التفاعل.

$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl$$

$$NaCl + NaHSO_4 \longrightarrow NaSO_4 + HCl$$

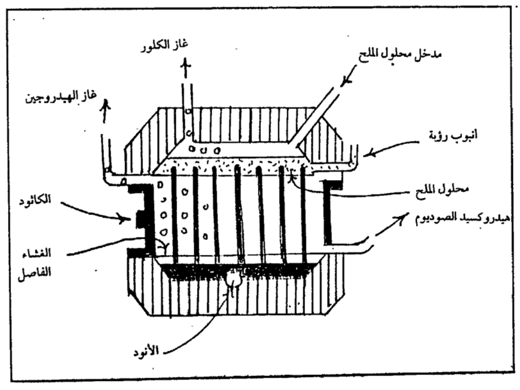
وكانت هذه الطريقة تجرى على نطاق واسع عند تحضير كربونات الصوديوم بطريقة «لوبلان» [انظر كربونات الصوديوم]، وكان الحمض الناتج منها ويعرف باسم الحمض التجارى يحتوى على بعض الشوائب، مثل آثار من حمض الكبريتيك وقليل من كلوريد الحديديك، وبعض الزرنيخ وغاز الكلور.

ويحضر الحمض حاليا بالتفاعل المباشر بين غاز الكلور وغاز الهدروجين، ويتم التفاعل بينهما عند إمرار خليط منهما فوق الفحم المنشط.

ويتكون كل من غـاز الكلور وغاز الـهدروجـين عند تحضـير هدروكـسيـد الصوديوم فى خلية كهربائية تعرف باسم «خلية هوكر» «Hooker Cell».

ويتم فى هذه الخلية تحليل محلول كلوريد الصوديوم بين كـاثود من صفيحة مثقبـة من الصلب مغطاة بغشاء شبـه منفذ وبين مجموعة من أقطاب مـوجبة تمثل الأنود، ومصنوعة من الجرافيت.

ويلاحظ أن هذه الخليـة تحقق الفـصل التام بين أيونات الصـوديوم وأيونات الكلور، ويتصـاعد منها غـاز الكلور من فتحـة خاصة تعلو أقطاب الأنود، كـما يتصاعـد غاز الهدروجين من فتـحة أخرى تعلو صفحـة الكاثود على حين يتكون هيدروكـسيـد الصوديوم الذى يسـحب من فتـحة فى الجـزء الأسفل من الخلـية. ويلاحظ أن غـاز الهـدروجيـن ينتج من تحلل جزيئات الماء فى أثناء إمـرار التيـار الكهربائى.



خلية هوكر لتحضير غازى الكلور والهدروجين وهدروكسيد الصوديوم

والغاز الناتج من تفاعل غازى الكلور والهدروجين هو غاز كلوريد الهدروجين، وهو سهل الذوبان فى الماء معطيا حمض الهدروكلوريك. ويذيب كل حجم واحد من الماء نحو ٥٠٠ حجم من غاز كلوريد الهدروجين عند درجة الصفر، ونحو ٤٤٠ حجما منه عند ٢٠° سلزيوس، ويقل ذوبان الغاز فى الماء كلما ارتفعت درجة الحرارة.

ويمكن الحصول على محلول مشبع من غاز كلوريد الهدروجين فى الماء عند ١٨° سلزيوس، ولكن نسبته لا تزيد على ٤٢٪. ولا يمكن تركيز حمض الهدروكلوريك بالتقطير، لأن غاز كلوريد الهدروجين يتصاعد من المحلول بارتفاع درجة الحرارة، وعندما تصل درجة الحرارة إلى ١١٠° سلزيوس يتوقف تصاعد غاز كلوريد الهدروجين، ويبدأ حمض الهدروكلوريك فى التقطير، ولكن تركيزه فى هذه الحالة لا يزيد على ٢٤, ٢٠٪، وهو يعرف باسم حمض الهدروكلوريك ثابت الغليان.

وحمض الهدروكلوريك حمض قوى، وهو يذيب كثيرا من الفلزات مع تصاعد الهدروجين، ومن أمثلة هذه الفلزات الحديد، والزنك، والقصدير.

ويستعمل خليط من حمض الهدروكلوريك وحمض النتريك فى إذابة الذهب والبلاتين، ويعرف هذا الخليط باسم الماء الملكى «Aqua Regia» لقدرته على إذابة مثل هذه الفلزات النفيسة التى لا تذوب فى بقية الأحماض.

كذلك يستعمل حمض الهدروكلوريك فى كثير من العمليات الصناعية، وفى تنظيف أسطح الفلزات وغير ذلك. وتستعمل بعض أملاحه مثل كلوريد البوتاسيوم فى تحضير المخصبات الزراعية الغنية بالبوتاسيوم، كما يستعمل كلوريد الصوديوم فى حفظ بعض اللحوم والأسماك وما إليها.

حمض النتريك

حضر الحمض فيما مضى بتسخين أحد أملاحه مثل نترات البوتاسيوم التى توجد طبيعيا فى شيلى، مع حمض آخر أقل تطايرا مثل حمض الكبريتيك، وكانت هذه العملية تتم فى أوعية من الحديد متصلة بأنابيب من الفخار لتكثيف حمض النتريك الذى يتقطر بالتسخين.

ويتم التفاعل فى هذه الحالة على خطوتين، فتتكون فى الخطوة الأولى كبريتات البوتاسيوم الهيدروجينية، ويتقطر حمض النتريك.

$$KNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow HNO_3 + KHSO_4.$$

وتتضمن الخطوة الثانية للتفاعل رفع درجة الحرارة لإحداث التفاعل بين كبريتات البوتاسيوم الهدروجينية ومزيد من نترات البوتاسيوم.

$$KNO_3 + KHSO_4 \longrightarrow HNO_3 + K_2SO_4.$$

ولكن رفع درجة الحرارة يؤدى إلى انحلال الحمض الناتج، ولهذا السبب تستعمل نترات الصوديوم فى هذا التفاعل بدلا من نترات البوتاسيوم، حيث إن تفاعل كبريتات الصوديوم الهدروجينية مع مزيد من نترات الصوديوم لا يحتاج إلى درجة حرارة عالية، وبذلك لا ينحل الحمض الناتج.

ومن الممكن إجراء عملية التقطير السابقة تحت ضغط منخفض نسبيا، ولكن الحمض الناتج يحتوى على كمية من غاز فوق أكسيد النتروجين [NO_2].

وعادة ما يحتوى الحمض الناتج على قليل من هذا الغاز، ولكن نظرا لأنه سهل التطاير فيمكن التخلص منه بإمرار تيار من الهواء فى الحمض.

والحمض الناتج بهذه الطريقة يكاد يكون خاليا من الماء، ويصل تركيزه إلى نحو ٩٩٪، ويمكن الاحتفاظ بتركيز الحمض ثابتا عند حفظه فى الظلام، ولكن سريعا ما يتغير لونه عند تركه معرضا للضوء، ويتحول إلى اللون البنى بسبب تحلله، أما الحمض الثابت إلى حد كبير فهو حمض النتريك الذى يصل تركيزه إلى نحو ٦٠٪، ووزنه النوعى ١,٤، وهو بطىء التفكك إلى حد كبير.

ويمكن الحصول على حمض نتريك تركيزه ١٠٠٪ على هيئة سائل لا لون له بإضافة كمية محسوبة بدقة من بلورات أنهدريد النتريك [N_2O_5] إلى الحمض المخفف، ولكن هذا الحمض لا يستمر تركيزه ثابتا فهو يتفكك بمرور الوقت.

ولا يمكن تركيز حمض النتريك بطريقة التقطير، وذلك بسبب سرعة تفككه بالحرارة، وأيضا بسبب تكوينه لمحلول ثابت الغليان من الحمض فى الماء، يصل تركيزه إلى ٦٨٪، وهو حمض النتريك المستخدم تجاريا ووزنه النوعى ١,٤١٤.

ويمكن الحصول على حمض نتريك مدخن، وهو عامل مؤكسد قوى، إما بإمرار غاز ثانى أكسيد النتروجين [NO_2] فى حمض النتريك المركز وإما باختزال الحمض بالفورمالدهيد. والحمض المدخن بنى اللون مائل للاحمرار، ويعتمد تركيزه على كمية ثانى أكسيد النتروجين الذائبة فيه، ويتراوح وزنه النوعى بين ١,٥٠٧ و ١,٥٤٤.

ويحضر الحمض على نطاق واسع بأكسدة النشادر بأكسجين الهواء على سطح شبكة من البلاتين ساخنة لدرجة الاحمرار، وتتأكسد النشادر تحت هذه الظروف إلى أكسيد النتريك الذى يمتص بعد ذلك بالماء.

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,NO + 6\,H_2O.$$

$$4\,NO + 3\,O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 4\,HNO_3.$$

ويجب ألا تزيد نسبة النشادر التى تخلط بالهواء على ٨٪، لأن الزيادة منها لن تتأكسد، بل ستتفاعل فى نهاية الأمر مع بعض حمض النتروز المتكون معطية النتروجين مما يقلل كثيرا من حصيلة التفاعل.

$$NH_3 + HNO_2 \longrightarrow 2\,H_2O + N.$$

كذلك يجب ألا تزيد درجة حرارة شبكة البلاتين، التى تقوم بعمل العامل المساعد، على ٧٠٠ ـ ٨٠٠° سلزيوس، كما لا يزيد زمن التلامس مع هذه الشبكة على جزء من ألف جزء من الثانية حتى لا ينحل أكسيد النتريك الناتج إلى أكسجين ونتروجين، ويقلل بذلك حصيلة التفاعل، ويتم التحكم فى زمن التلامس بضبط سرعة مرور الخليط على سطح الشبكة البلاتين.

ولا يتم امتصاص أكسيد النتريك الناتج فى الماء، ولكن يتم امتصاصه فى محلول مخفف من حمض النتريك، وتجرى هذه العملية فى أبراج خاصة وتعرف باسم طريقة التيار العكسى، فيدفع خليط الغازات الناتجة فى التفاعل، والمحتوية على أكسيد النتريك، من أسفل الأبراج على حين يتساقط من قمتها رذاذ من الحمض المخفف.

وعادة ما تحتاج هذه العملية إلى ٥ أو ٧ أبراج مملوءة بقطع من الكوارتز، ويزداد فيها تركيز حمض النتريك من البرج الأول إلى الأخير.

حمض الفوسفوريك

يطلق اسم حمض الفوسفوريك على حمض الأورثوفوسفوريك H_3PO_4 وهو من أهم الأحماض غير العضوية، ويغلب استخدامه فى إنتاج المخصبات الفوسفاتية.

ويحضر الحمض فى الصناعة من صخر الفوسفات الذى يعد مصدرا رئيسيا لهذا الحمض وللمخصبات الفوسفاتية. ويتكون صخر الفوسفات من فوسفات ثلاثى الكالسيوم، وغالبا ما تكون الخامة مختلطة ببعض فلوريد الكالسيوم، ويتم تركيزها بعد استخراجها من مناجمها للتخلص مما بها من شوائب كالرمال وبعض المواد الأخرى، حتى تزداد بها نسبة الفوسفات التى تقدر عادة على هيئة النسبة المئوية لما تحتويه من خامس أكسيد الفوسفور، وتسمى الخامة التى تحتوى على نحو ٣٤٪ من خامس أكسيد الفوسفور بالخامة عالية الدرجة.

وتوجد صخور الفوسفات فى كثير من البلدان مثل الولايات المتحدة وتونس والجزائر، وفى مناجم أبى طرطور فى جمهورية مصر العربية.

ويحضر حمض الفوسفوريك من صخور الفوسفات بإحدى طريقتين، تعرف أولاهما باسم الطريقة الرطبة، وتعرف الثانية باسم طريقة الفرن الكهربائى.

الطريقة الرطبة :

تعتبر هذه الطريقة هى الأكثر شيوعا واستخداما فى تحضير حمض الفوسفوريك، وفيها يطحن صخر الفوسفات جيدا، ثم يعالج بحمض الكبريتيك متوسط التركيز، والذى لا يزيد تركيزه عادة على ٥٥٪، وقد يصل تركيزه فى بعض الحالات إلى نحو ٧٠٪، وتؤدى الحرارة الناتجة من تخفيف الحمض إلى بدء التفاعل حيث يتكون حمض الفوسفوريك وكبريتات الكالسيوم.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow 3\,CaSO_4 + 2\,H_3PO_4.$$

ولا تذوب كبريتات الكالسيوم فى الماء، ولذلك فهى ترشح وتغسل بقليل من الماء، أما حمض الفوسفوريك فيبقى فى المحلول.

والحمض الناتج من هذه العملية يكون حمضا مخففا، وهو يركز عادة بتبخير المحلول تحت الضغط المخفف.

والحمض التجارى الذى ينتج بهذه الطريقة يصل تركيزه إلى نحو ٧٥٪ H_3PO_4، أى ما يكافئ ٥٤٪ من خامس أكسيد الفوسفور، وهو لا يكون نقيا عادة، بل يحتوى على أغلب الشوائب التى يحتوى عليها صخر الفوسفات، فهى تذوب كذلك فى حمض الكبريتيك وتبقى مختلطة بحمض الفوسفوريك المتكون.

ولا يصلح حمض الفوسفوريك الناتج لتحضير أملاح الفوسفات النقية، كما أنه لا يصلح للاستخدام فى المعامل، ولكنه يستخدم عادة فى إنتاج المواد المخصبة الفوسفاتية إذ إن ما به من شوائب لن يؤثر كثيرا على صلاحية الأسمدة الناتجة.

ويحتاج إنتاج طن من حمض الفوسفوريك ٧٥٪، إلى ١,٨ طن من صخر الفوسفات المحتوى على ٣٢٪ خامس أكسيد الفوسفور، وإلى ١,٧ طن من حمض الكبريتيك ٩٤٪، ونحو ٦٠ مترا مكعبا من الماء.

ويتكون فى هذه العملية نحو ثلاثة أطنان من كبريتات الكالسيوم (الجبس) $[CaSO_4 . 2\,H_2O]$ كناتج ثانوى.

وأغلب الإنتاج العالمى من حمض الفوسفوريك يحضر بهذه الطريقة للحاجة الماسة إليه فى تحضير المخصبات الفوسفاتية التى لا تحتاج إلى استعمال حمض عالى النقاوة.

طريقة الفرن الكهربائى :

يستخدم صخر الفوسفات أيضا فى هذه الطريقة وهى تتم باختزاله أولا إلى عنصر الفوسفور فى فرن كهربائى بواسطة فحم الكوك والرمل عند درجة حرارة عالية، حيث تتكون سليكات الكالسيوم وتختزل مجموعة الفوسفات إلى الفوسفور.

ويتم بعد ذلك أكسدة الفوسفور بالهواء الجوى إلى خامس أكسيد الفوسفور الذى يذاب فى الماء معطيا حمض الفوسفوريك.

ويستخدم لإنتاج طن من حمض الفوسفوريك ١٠٠٪ بهذه الطريقة نحو ٢,٥ طن من صخر الفوسفات، و ٤٤٠ كيلوجراما من فحم الكوك، ونحو طن من الرمل، ويتخلف من هذه العملية نحو ٢,٣ طن من سليكات الكالسيوم [$Ca\,Si\,O_3$] كناتج ثانوى يمكن استخدامه فى رصف الطرق أو فى صناعة الزجاج.

والحمض المنتج بهذه الطريقة عالى النقاوة؛ ولذلك يستخدم فى تحضير أملاح الفوسفات النقية.

المخصبات الفوسفاتية :

يتكون صخر الفوسفات من فوسفات ثلاثى الكالسيوم، وهو لا يذوب فى الماء، ولذلك يجب تحويله إلى مادة تقبل الذوبان فى مياه الرى حتى يكون عنصر الفوسفور فى متناول النبات عن طريق المحاليل المائية التى يمتصها من التربة.

ويتم ذلك بمعاملة صخر الفوسفات بحمض الكبريتيك كما فى الطريقة المستخدمة لتحضير حمض الفوسفوريك، ولكن حمض الكبريتيك المستخدم فى هذه الحالة يصل تركيزه إلى نحو ٧٠٪ ولا تزيد كميته على القدر اللازم لحدوث التفاعل.

ويترك مخلوط التفاعل لمدة يومين، ثم يطحن بعد أن يتجمد إلى مسحوق.

ويتنج فى هذا التفاعل خليط من فوسفات أحادى الكالسيوم وكبريتات الكالسيوم، ويعرف هذا الخليط باسم «سماد السوبر فوسفات».

$$Ca_3\,(PO_4) + H_2\,SO_4 \longrightarrow Ca\,(H_2\,PO_4)_2 + 2\,Ca\,SO_4.$$

ونظرا لوجود كبريتات الكالسيوم مع فوسفات أحادى الكالسيوم فإن محتوى السوبر فوسفات العادى من خامس أكسيد الفوسفور يتراوح بين ١٨ ـ ٢٢٪ فقط.

وهناك نوع آخر يعرف باسم «تربل سوبر فوسفات»، وهو ينتج من معاملة صخور الفوسفات بحمض الفوسفوريك بدلا من حمض الكبريتيك، ويتكون فى هذا التفاعل فوسفات أحادى الكالسيوم.

$$Ca_3 (PO_4)_2 + 4 H_3 PO_4 \longrightarrow 3 Ca (H_2 PO_4)_2.$$

فوسفات أحادى الكالسيوم

ويحتوى سماد التربل سوبر فوسفات على نحو ٤٥ ـ ٥٠٪ من خامس أكسيد الفوسفور، أى نحو ثلاثة أمثال ما يحتويه سماد السوبر فوسفات من الفوسفور، ولذلك تستخدم منه كميات أقل لإخصاب التربة الزراعية بالفوسفور.

كذلك يحضر من حمض الفوسفوريك والنشادر نوعان من المخصبات الفوسفاتية، وهما فوسفات أحادى الأمونيوم [$NH_4 . H_2 PO_4$] وفوسفات ثنائى الأمونيوم [$(NH_4)_2 . H_2 PO_4$]، وهما يتميزان بمحتواهما العالى من خامس أكسيد الفوسفور (٥٥٪، ٤٦٪ على الترتيب) وكذلك باحتوائهما على عنصر النتروجين (١١٪، ١٨٪ على الترتيب)، وبذلك يصلحان للاستخدام كمخصبات فوسفاتية ونتروجينية فى نفس الوقت.

القواعد

هدروكسيد الصوديوم

يعرف هدروكسيد الصوديوم عند أغلب الناس باسم «الصودا الكاوية» وذلك بسبب تأثيرها الكاوى والحارق على جلد الإنسان.

وكانت الصودا الكاوية تصنع فيما مضى من كربونات الصوديوم، وذلك بتسخين محلولها فى الماء مع الجير فى أوعية من الحديد، ويحدث فى هذا التفاعل تبادل مزدوج بين كل من كربونات الصوديوم وهدروكسيد الكالسيوم، فينتج عنه تكون كربونات الكالسيوم وهدروكسيد الصوديوم.

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\,NaOH + CaCO_3.$$

ولا تذوب كربونات الكالسيوم فى الماء؛ ولهذا تفصل بالترشيح، أما هدروكسيد الصوديوم فيتبقى فى الماء.

ويجب ألا يزيد تركيز محلول كربونات الصوديوم المستخدم فى التفاعل على ١٠٪ على أكثر تقدير، لأنه عند زيادة تركيزها يسير التفاعل فى الاتجاه العكسى حيث يتفاعل هدروكسيد الصوديوم، الناتج فى هذه الحالة، مع كربونات الكالسيوم معطيا كربونات الصوديوم وهدروكسيد الكالسيوم مرة أخرى. والسبب فى ذلك أن هدروكسيد الصوديوم الناتج فى هذه الحالة سيكون تركيزه مرتفعا مما يؤدى إلى حدوث التفاعل العكسى.

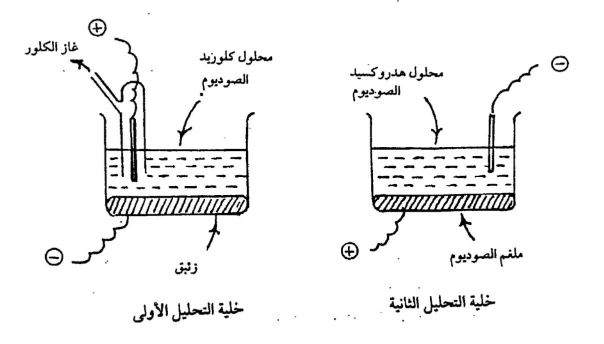
وبعد ترشيح كربونات الكالسيوم، يركز محلول هدروكسيد الصوديوم حتى يصل تركيزه إلى الحد المطلوب، ثم يصفى بالترويق مما قد يوجد به من شوائب، ويمرر فيه الهواء لأكسدة ما قد يكون به من كبريتيدات أو مركبات السيانيد.

وأهم طرق تحضير هدروكسيد الصوديوم هى طريقة التحليل الكهربائى لمحلول ملح الطعام (كلوريد الصوديوم).

وعند إمرار التيار الكهربائى فى المحلول يتصاعد غاز الكلور عند الأنود ويتكون هدروكسيد الصوديوم عند الكاثود، مع ملاحظة الفصل بين نواتج التحليل المتكونة عند كل من الأنود والكاثود لضمان نجاح عملية التحليل، بالإضافة إلى أن تفاعل غاز الكلور الناتج مع محلول هدروكسيد الصوديوم المتكون قد يؤدى إلى تكوين أملاح الهيبوكلوريت والكلورات التى قد تؤدى إلى حدوث انفجار.

وتتم عملية التحليل الكهربائى بعدة أساليب، ففى الطريقة المعروفة باسم «طريقة كاستنر ـ كلنر» «Castener Kellner» يحلل محلول ملح الطعام بين أنود من الكربون، وكاثود من الزئبق الذى يكون طبقة سفلى فى قاع وعاء التحليل.

وعند إمرار التيار الكهربائى فى خلية التحليل تتجه أيونات الصوديوم إلى الكاثود (إلى طبقة الزئبق) حيث تتفاعل معها مكونة ملغما مائعا ينقل باستمرار إلى خلية تحليل كهربائى ثانية، يتحول فيها الزئبق إلى أنود، ويكون فيها الكاثود من الحديد فى وسط من محلول هدروكسيد الصوديوم.



خلية التحليل الأولى

خلية التحليل الثانية

وتنتقل أيونات الصوديوم فى الخلية الثانية من ملغم الزئبق إلى الكاثود، وتتحد هناك مع الماء مكونة هدروكسيد الصوديوم، وفى الوقت نفسه تتحد أيونات الهدروكسيل المتجهة إلى الأنود مع الصوديوم الموجود بالملغم لتكون مزيدا من هدروكسيد الصوديوم.

ويعزل غاز الكلور المتصاعد فى خلية التحليل الأولى، ويمرر فى أنابيب، وقد يحول إلى سائل بضغطه فى أسطوانات خاصة أو يستخدم فى تحضير حمض الهدروكلوريك بمفاعلته مع غاز الهدروجين، أو يمرر على رفوف بها بعض الجير لتكوين مسحوق قصر الألوان.

وهناك طرق أخرى تجرى فيها عملية التحليل الكهربائى فى خلية خاصة بها حاجز مسامى يمنع اختلاط نواتج التحليل الكهربائى معا، ولكن مثل هذه الحواجز يجب أن تتوافر بها صفات معينة، منها ألا يتسبب هذا الحاجز فى تعطيل حركة الأيونات بين قطبى الخلية، وكذلك أن تكون مادته خاملة نسبيا ولا تتفاعل مع محلول الصودا الكاوية أو غاز الكلور.

وتصنع بعض هذه الحواجز من الأسبستوس المحمل مادة خاملة مثل كبريتات الباريوم، أو يصنع بعضها من الأسمنت الذى أضيف إليه بعض الملح فى أثناء شكه. وعندما يذوب هذا الملح فى الماء بعد أن يجمد الأسمنت يترك خلفه مسامّ دقيقة، ويصبح بذلك حاجز الأسمنت حاجزا مساميا يفى بالغرض.

ولا تعيش هذه الحواجز طويلا، ويتم تغييرها عادة كل مدة من الوقت لا تزيد على شهر أو شهرين على الأكثر.

ويصنع الأنود فى هذه الخلايا من الجرافيت، أو من البلاتين والأيريديوم حتى تقاوم التآكل بواسطة غاز الكلور، كما يصنع الكاثود الذى يتصاعد عنده غاز الهدروجين من فلزات تسمح بخروج هذا الغاز بأقل قدر من فرق الجهد «Overvoltage» مثل فلز الحديد أو فلز النيكل.

وترتب الخلايا التى من هذا النوع عادة على التوالى، ولا يزيد فيها جهد التيار الكهربائى المستخدم على ٣,٦ - ٣,٧ فولت، كما يلاحظ ألا ترتفع درجة الحرارة فيها على ٩٥° سلزيوس.

ولتوفير التيار الكهربائى، توقف عملية التحليل عندما يصل تركيز محلول هدروكسيد الصوديوم حول الكاثود إلى نحو ٧٪، ويؤخذ هذا المحلول فيما بعد، ثم يركز بالتبخير، ويفصل منه الكلوريد أولا. ويلاحظ أن زيادة تركيز هدروكسيد الصوديوم قد تؤدى إلى انحلال القلوى وتصاعد غاز الأكسجين حول الأنود.

وهناك طريقة أخرى لتحضير هدروكسيد الصوديوم بواسطة التحليل الكهربائى، ولكن استغنى فيها عن الحاجز المسامى، وذلك باستخدام ناقوس، وهى تشبه عملية التحليل الكهربائى فى الأنابيب ذات الفرعين على شكل «U»، ويؤدى ذلك إلى منع اختلاط الكلور بالمادة القلوية، وخاصة إذا كان الكاثود أقل فى مستواه من مستوى الأنود.

كذلك يمكن تحضير هدروكسيد الصوديوم بتحليل محلول كلوريد الصوديوم فى خلية كهربائية تعرف باسم خلية «هوكر» «HOOker» ويمنع فيها اختلاط غاز الكلور بالقلوى [انظر تحضير الكلور فى حمض الهدروكلوريك].

ويمكن تنقية هدروكسيد الصوديوم بالإذابة فى الكحول ثم ترشيح المحلول الناتج للتخلص من كل من كلوريد الصوديوم وكربونات الصوديوم، وهى مواد لا تذوب فى الكحول، ثم يبخر المحلول الناتج فى أوعية من الفضة.

ويستخدم هدروكسيد الصوديوم إما على هيئة محلول قد يصل تركيزه إلى نحو ٣٠٪، وإما على هيئة قشور أو قضبان. وهى تستعمل فى صناعة الصابون والجلسرين وفى صنع المنظفات الصناعية، وفى كثير من الصناعات الأخرى مثل صناعات الدواء والأصباغ والبترول وغيرها.

كربونات الصوديوم

توجد كربونات الصوديوم طبيعيا فى البحيرات الجافة فى جمهورية مصر العربية فى وادى النطرون، ولذلك عرفت باسم النطرون، كما توجد فى بعض مناطق شرق أفريقيا وفى بعض الأماكن الأخرى.

وكربونات الصوديوم الموجودة طبيعيا توجد على هيئة «سسكى كربونات» وهى خليط من الكربونات والبيكربونات التى تحتوى على جزيئين من ماء التبلور،

وصيغتها الكيميائية [$Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$]. أما الكربونات التى تحتوى جزيئاتها على عشرة جزيئات من ماء التبلور فتعرف باسم صودا الغسيل «Washing Soda»، وصيغتها الكيميائية [$Na_2CO_3.10H_2O$].

وكانت الكربونات تحضر قديما من رماد بعض النباتات البحرية، بعد إحراقها واستخلاصها بقليل من الماء، وكان المحلول الناتج يستخدم فى الغسيل وغير ذلك من الأغراض.

وقد حضرت كربونات الصوديوم فيما بعد بطريقتين عرفت أولاهما بطريقة «لوبلان» وعرفت الثانية باسم طريقة «سولفاى»، وهى الطرق التى استخدمت لإنتاجها على النطاق الصناعى.

طريقة لوبلان Le blanc Process:

ابتكرت هذه الطريقة فى فرنسا عند انقطاع ما كان يرد إليها من كربونات الصوديوم بسبب بعض الحروب التى قامت فى أعقاب قيام الثورة الفرنسية. وقد نسبت هذه الطريقة إلى مبتكرها، وهى تتضمن خطوتين تعرف الخطوة الأولى منهما باسم خطوة تكوين «كعكة الملح»، وتعرف الخطوة الثانية باسم خطوة «الرماد الأسود».

خطوة كعكة الملح Salt Cake:

تتضمن هذه الخطوة تسخين نحو ٨٠٠ كيلوجرام من كلوريد الصوديوم مع نحو ٨٥٠ كيلوجراما من حمض الكبريتيك المركز والذى تصل كثافته إلى نحو ١,٤٢، وذلك فى أوعية من الحديد.

ويتم التفاعل على خطوتين، فيتفاعل الملح مع الحمض أولا لتكوين كبريتات الصوديوم الهدروجينية، مع تصاعد قدر كبير من غاز كلوريد الهدروجين الذى يستعمل فى تحضير حمض الهدروكلوريك بعد إذابته فى الماء.

$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl.$$

كبريتات الصوديوم الهدروجينية — كلوريد الهدروجين

وتبدو كبريتات الصوديوم الهدروجينية والمحتوية على بعض الملح على هيئة كعكة متماسكة، ولهذا سميت باسم كعكة الملح، وهى تنقل بعد ذلك إلى فرن خاص وتسخن إلى درجة حرارة أعلى لضمان تفاعل كبريتات الصوديوم الهدروجينية مع الزيادة من الملح وتكوين كعكة متماسكة من كبريتات الصوديوم. وينطلق فى هذه الخطوة قدر آخر من كلوريد الهدروجين يستغل كذلك فى تكوين مزيد من حمض الهدروكلوريك.

$$NaHSO_4 + NaCl \longrightarrow Na_2SO_4 + HCl.$$

وتنتهى العملية عند تكوين كبريتات الصوديوم التى تعامل بعد ذلك فى الخطوة التالية وهى خطوة الرماد الأسود.

خطوة الرماد الأسود Black Ash Process :

تعامل كعكة الملح المتكونة فى الخطوة الأولى بخليط من الحجر الجيرى ومسحوق الفحم، ثم يسخن خليط التفاعل إلى درجة عالية تصل إلى نحو ١٠٠٠° سلزيوس.

ويتم تسخين الخليط فى فرن عاكس، تنعكس فيه الغازات الساخنة من سقف الفرن وتلفح خليط التفاعل الموضوع على أرضية الفرن.

وقد استعمل بعد ذلك فرن دوار مثل فرن تكليس الأسمنت، وهو يتكون من أسطوانة قطرها نحو ٤ أمتار، وطولها نحو ٨ أمتار، وتسخن الشحنة الموضوعة بها بواسطة الغازات الساخنة الناتجة من حرق الوقود فى فرن آخر، ويتم تقليب الشحنة عند دوران هذه الأسطوانة حول محورها.

وتحدث فى هذه الخطوة عدة تغيرات، فتتفاعل كبريتات الصوديوم مع مسحوق الفحم عند درجة حرارة الفرن العالية، وتختزل إلى كبريتيد الصوديوم.

$$Na_2SO_4 + 2C \longrightarrow Na_2S + 2CO_2.$$

كبريتيد الصوديوم

ثم يتفاعل كبريتيد الصوديوم النـاتج مع الحجر الجيرى (كربونات الكالسيوم) مكونا كربونات الصوديوم وكبريتيد الكالسيوم.

$$Na_2S + CaCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CaS.$$

وتعتبر هذه الخطوة منتهية عندما يظهر بعض اللهب الأصفر عند سطح الكتلة المتفاعلة، وذلك نتـيجة لتكون غاز أول أكسيـد الكربون الناتج من تفاعل كربونات الكالسيوم مع الفحم.

$$CaCO_3 + C \longrightarrow CaO + 2\,CO.$$

ويشتعل غاز أول أكسيد الكربون الناتج بلهب أصـفر نتيجة لاختلاطه ببعض أملاح الصوديوم المتطايرة والتى تعطى اللهب لونا أصفر.

وتتلون الكتلة الناتجة بلون أسـود نتيجة لوجـود مسحوق الفـحم بها، وهى تحتوى على نحـو ٣٥ ـ ٤٥٪ من وزنها من كربونات الصوديوم، كمـا تحتوى على نحو ٣٠٪ من كبـريتيد الكالسيوم، ونـحو ١٥٪ من أكسيد الكالسـيوم وكربونات الكالسيوم، ونحو ٢٪ من كلٍّ من كلوريد الصـوديوم وكبريتات الصوديوم، وبعض مسحوق الفحم والشوائب الأخرى.

ويتم غسل هذه الكتلة بقليل من الماء بعـد تقليبها جيدا لاستـخلاص ما بها من كربونات الصوديوم، أما كـبريتيد الكالسيوم الذى تصل نسـبته إلى نحو ٣٠٪ من وزن المادة الناتجة فيستعمل فى تحضير بعض مركبات الكبريت الهامة الأخرى.

ويحتوى محلول الغسيل الناتج على نحو ٢٥٪ من كربونات الصوديوم، كما يحتوى على قدر صغير من هدروكسيـد الصوديوم الناتج من احتواء الحجر الجيرى على بعض هدروكسـيد الكالسيـوم، وكان هذا الهدروكسـيد يحـول إلى كربونات الصوديوم برش المحلول على هيئة رذاذ من قمـة برج خاص يمتلئ ببعض الأحجار وتتصاعد من قـاعه الغازات الناتجة من حرق الوقود، والتى تحـتوى على غاز ثانى أكسيد الكربون.

ويبخر المحلول الناتج بعد ذلك حتى درجة الجفاف تقريبا، ويعرف الناتج فى هذه الحالة باسـم «الملح الأسود» «Black Salt» وهو يتكون أساسـا من كربونات

الصوديوم أحادية الهدرات [$Na_2 CO_3 . H_2O$] مختلطة ببعض الفحم وبعض الرماد والشوائب الأخرى.

وقد درجت العادة على تحميص هذه المادة فى فرن عاكس حتى يتم التخلص من أغلب هذه الشوائب التى تتطاير مع الغازات الساخنة وما يتبقى بعد ذلك من كربونات الصوديوم يكون على هيئة الكربونات اللامائية، ولذلك عرفت باسم «رماد الصودا» «Soda Ash»، وهى تحتوى على قليل من كلوريد الصوديوم وكبريتات الصوديوم.

ومن مساوئ طريقة لوبلان أنها تستخدم كلوريد الصوديوم الصلب، بالإضافة إلى أنها تستخدم قدرا كبيرا من حمض الكبريتيك الذى يفقد فى أثناء العملية ويتحول إلى كبريتيد الكالسيوم.

طريقة سولفاى Solvay Process :

ابتكر هذه الطريقة كيميائى بلجيكى يدعى «سولفاى»، وسجلها كطريقة صناعية لتحضير كربونات الصوديوم عام ١٨٣٨، ولكنها لم تستخدم صناعيا إلا بعد ذلك بنحو أكثر من ٢٥ عاما، وعلى التحديد عام ١٨٦٥.

وقد عُرفت هذه الطريقة أيضا باسم طريقة «الصودا والأمونيا»، وهى تعتمد على أنه عند إمرار غاز ثانى أكسيد الكربون فى محلول كلوريد الصوديوم المشبع بغاز النشادر، يتكون مركبان هما كلوريد الأمونيوم وبيكربونات الصوديوم.

$$NaCl + NH_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

ونظرا لأن بيكربونات الصوديوم شحيحة الذوبان فى الماء، فإنها تنفصل من المحلول على هيئة راسب متبلور، يمكن ترشيحه، ثم غسله بقليل من الماء، وتجفيفه.

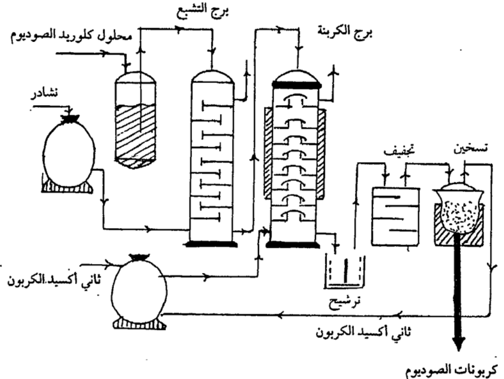
وتسخن بعد ذلك بيكربونات الصوديوم الجافة فتفقد ثانى أكسيد الكربون وتتحول إلى كربونات الصوديوم.

$$2 NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

وتتلخص الطريقة الصناعية فى الخطوات التالية :

أولا : التشبع :

ويتم فيها تشبع محلول الملح بغاز النشادر، وتتم هذه الخطوة فى برج خاص به عدد كبير من الأرفف والحواجـز الداخلية. ويدخل محلول الملح من قمة البرج على هيئـة رذاذ، على حين يدخل من الجزء الأسـفل للبرج تيار من غـاز النشادر ليقابل رذاذ الملح.



طريقة سولفاى لتحضير كربونات الصوديوم

ثانيا : الكربنة Carbonation :

تتم هذه العمليـة فى برج آخر به عدد كبيـر من الأرفف، ويحتوى كل رف على فتحات بها ثقوب ضيقة إلى حد ما، مـهمتها تحويل غاز ثانى أكسيد الكربون إلى فقاقيع كى ينتشر فى محلول الملح.

ويدخل محلول الملح المشبع بالنشادر من قمـة هذا البرج ليقابل تياراً من غاز ثانى أكسيد الكربون الذى يدفع من الجزء الأسفل من البـرج، ويتحول إلى فقاقيع تنتـشر فى المحلول، فـتتـكون أولا كربونات الأمـونيوم التـى تتفـاعل مع كلوريد الصوديوم (الملح) فى وجـود مزيد من غاز ثانى أكسـيد الكربون لتكون بيكربونات الصوديوم [$Na H CO_3$].

وهذه التـفاعلات تفـاعلات طاردة للحـرارة، وهى تؤدى إلى ارتفـاع درجة حرارة المحاليل الموجـودة بالبرج، ولهذا يوجد فى كل قطاع من الـبرج ملف تبريد يمتص حرارة التفاعل بانتظام مع الاحتفاظ بدرجة الحرارة فى داخل البرج بين ٣٠ ـ ٤٠ْ سلزيوس.

وبعد انتهاء التفاعل تخـفض درجة حرارة المحلول فى داخل البرج إلى نحو ١٥ْ سلزيوس لضمان ترسب أكبر قدر من بيكربونات الصوديوم من المحلول.

ثالثا : الترشيح :

يؤدى ترسب البيكربونات من المحلول إلى تحوله إلى شبـه عجينة، ويسحب ناتج الكربنة بمضخة خـاصة ويرشح على مرشحات تعـمل بالضغط المخلخل، ثم تغسل البـيكربونات الناتجة بقليـل من الماء للتخلص من بقـايا المحلول الأم وتجفف بعد ذلك فى أفران خاصة.

رابعا : التسخين :

تنقل بيكربونات الصوديوم الجـافة إلى أوعية من الحديد لتسـخينها، ويؤدى ذلك إلى تفكك البيكربونات، وتحولها إلى كربونات الصوديوم مع تصاعد غاز ثانى أكسـيد الـكربون. ويحتـوى ناتج طريقة سـولفاى على ٩٨ ـ ٩٩٪ من كـربونات الصوديوم اللامائية.

وتعتمد اقتصاديات هذه الطريقة على استرجاع النشادر من محلول كلوريد الأمونيوم بواسطة أكسيد الكالسيوم، وكذلك على استرجاع غاز ثانى أكسيد الكربون الناتج من تسخين البيكربونات، وإذا تم ذلك وأعيد استخدام كل منهما، فإن هذه الطريقة لن تكلف كثيرا، بالإضافة إلى أن محلول الملح يمكن استخدامه مباشرة فى هذه الطريقة دون الحاجة إلى استخدام الملح الصلب.

النشادر

للنشادر أهمية خاصة فى كثير من المجالات، فهى قد تستعمل فى عمليات التبريد، كما أنها تستعمل كقاعدة عند ذوبانها فى الماء مكونة هدروكسيد الأمونيوم الذى يستخدم فى كثير من الأغراض، بالإضافة إلى أنها تستخدم فى تحضير حمض النتريك عند أكسدتها، كما تستعمل بعض أملاحها فى صناعة المفرقعات وبعض المخصبات الزراعية، وتدخل كذلك فى كثير من الصناعات الكيمائية الهامة مثل صناعة الألياف الصناعية وغيرها.

وتحضر النشادر بعدة طرق، منها طرق لم تعد تستخدم الآن ولها أهمية معملية فقط، ومنها طرق ما زالت تستخدم لإنتاج كميات كبيرة من غاز النشادر وأملاحها، ويمكن تلخيصها فيما يلى :

من كلوريد الأمونيوم :

يعد كلوريد الأمونيوم واحدا من أهم أملاح النشادر، وقد عرف منذ زمن طويل باسم ملح النشادر «Sal Ammoniac»، واستخدم فى تحضير النشادر بتسخينه مع أكسيد الكالسيوم، حيث يتكون كلوريد الكالسيوم ويتصاعد غاز النشادر الذى يذاب فى الماء مكونا محلول النشادر المعروف باسم هدروكسيد الأمونيوم.

وقد كانت هذه الطريقة هى أولى الطرق التى استخدمت لتحضير غاز النشادر، وقد تم جمع هذا الغاز لأول مرة بواسطة العالم الإنجليزى «بريستلى» «Priestly» عام ١٧٧٧، وأطلق عليه العالم الألمانى «برجمان» «Bergman» اسم الأمونيا عام ١٧٨٢.

وهذه الطريقة لهـا أهمية معـملية فقط، وهى لا تستـخدم لتحضيـر النشادر صناعيا الآن.

من السائل النشادرى :

عند تسخين بعض المواد العضوية مثل الخشب أو الفحم فى معزل عن الهواء تتصاعـد منها بعض أبخرة المواد المتطايرة لبعض الأحـماض أو الكحولات أو المواد الأروماتية، وهى عملية تعرف باسم التقطير الإتلافى.

ونظرا لأن هذه المواد تحتوى فى تركـيبها على النتروجـين، فإن هذا العنصر يتصاعد منها فى هذه العمليـة على هيئة غاز النشادر الذى يكون ذائبا فى الماء على هيئة محلول يعرف باسم السائل النشادرى.

ويجمع هذا السـائل النشادرى بعد فـصله عن محتـويات القطران، ثم يعاد تسخينه وتقطيـره مع الجير لتفكيك أى ملح من أملاح النشادر التـى قد توجد بهذا السائل النشادرى.

وعادة ما يمتص غاز النشادر الناتج من عمليـة التقطير فى حمض الكبريتيك لتكوين كبريتات النشادر التى تستخدم فى إخصاب التربة الزراعية وزيادة محتوياتها من النتروجين.

ويمكن إنتـاج النشادر على هيـئة غاز مـرة أخرى فى حـالة نقيـة بتسـخين كبريتـات الأمونيوم (كبريتات النشـادر) مع أكسيد الكالسيوم، ثم جـمع الغاز فوق الزئبق أو تبريده وضغطه ليتحول إلى سائل.

وهذه الطريقة لا تستخدم الآن إلا بشكل محدود.

من الهدروجين والنتروجين :

يمكن تحضـير غاز النشـادر بالاتحاد المباشر بين غـاز الهدروجين ونتـروجين الهواء.

ويحضر غاز الهدروجين إما بتفاعل بعض الفلزات مع الماء مثل الصوديوم أو الزنك أو الماغنـيوم، وإما بتفاعل السلـيكون مع محلول هدروكسيد الصوديوم، أو بالتحليل الكهربائى لمحلول هدروكسيد الباريوم.

وتنتج كميات كبيرة من غاز الهدروجين فى عملية التحليل الكهربائى لمحلول كلوريد الصوديوم عند تحضير هدروكسيد الصوديوم.

كذلك يحضر غاز النتروجين بإسالة الهواء الجوى ثم تركه ليتبخر داخل عدة ملفات، وهى عملية تشبه عملية التقطير التجزيئى للسوائل، ويغلى غاز النتروجين عند - ١٩٦° سلزيوس متحولا إلى غاز.

ويمكن الحصول على قدر كبير من غازى النتروجين والهدروجين بتفاعل فحم الكوك مع الهواء والبخار، ويتم فيها التفاعل بين الفحم وأكسجين الهواء مكونا أول أكسيد الكربون.

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2.$$

$$C + CO_2 \longrightarrow 2\,CO.$$

كما يتفاعل الكربون مع بخار الماء ليعطى خليطا من أول أكسيد الكربون وغاز الهدروجين وهو ما يعرف بغاز الماء.

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2.$$

ويتكون قدر آخر من غاز الهدروجين عند تفاعل أول أكسيد الكربون الناتج فى كل من التفاعل الأول والتفاعل الثانى مع بخار الماء.

$$CO + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2.$$

ويمكن امتصاص غاز ثانى أكسيد الكربون فى الماء، وكذلك امتصاص الزيادة من غاز أول أكسيد الكربون فى محلول كلوريد النحاسوز النشادرى، وبذلك لا يتبقى إلا غاز الهدروجين، ومعه النتروجين الموجود أصلا بالهواء الجوى المستخدم فى هذه العملية.

ويمكن بعد ذلك تعديل نسب كل من غازى الهدروجين والنتروجين فى الخليط بما يناسب النسب المطلوبة لتكوين النشادر.

ولا يتفاعل غاز الهدروجين مع غاز النتروجين عند درجة حرارة الغرفة وتحت الضغط الجوى المعتاد.

وقد كان العالم الإنجليـزى «بريستلى» أول من لاحظ أن النشادر تتفكك إلى هدروجين ونتروجين عند إمرار تيار كهربائى فيها وهى على هيئة غاز، وقد اتضح فيما بعـد أن هذا التفكك ليس تفككا كاملا، بل يبقى هناك قـدر من غاز النشادر كما هو.

وقـد أمكن بعد ذلك ـ فـى عام ١٨٦٥ ـ عكس هذه العـمليـة بإمرار تيـار كهربائـى أو شرارة كهربائية فـى خليط من غازى الهدروجين والنتـروجين لتكوين بعض النشادر.

وقد تبـين فيما بعـد أن تفاعل الهدروجـين مع غاز النتروجـين تفاعل طارد للحرارة، أى يتم بانطلاق قدر كبير من الحرارة.

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3 + 2 \times 12000 \text{ Calories.}$$

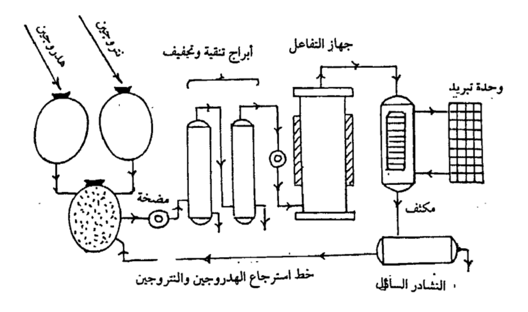
ويتضح من ذلك أن النشادر المتكونة فى التفاعل سوف تتفكك إلى عناصرها عند ارتفاع درجة الحرارة، أى أن التفاعل الـسابق سوف يسرى فى الاتجاه المعاكس ناحية اليسار.

وحيث إن تفكك النشادر لا يكون كـاملا، فإن قدرا صغيرا منهـا سيبقى فى حـالة اتزان مع كل من الهـدروجـين والنتروجـين، ويصل هذا القـدر إلى نحـو ٢٥,٠٪ عند حـرارة ٤٥٠ سلزيوس، وتحت الضـغط الجوى المـعتـاد، ويقل هذا المقدار كثيرا عند رفع درجة الحـرارة أكثر من ذلك، فيصل إلى نحو $\frac{١}{٢٠}$ أى ٠٥,٠ عند رفع درجة الحرارة إلى ٦٠٠ سلزيوس تحت الضغط الجوى المعتاد.

ويتضح من ذلك أن تكوين غاز النشادر تكتنفه بعض الصعوبات، ولابد من إجراء التفاعل بين غازى الهدروجين والنتروجين تحت ضغط مرتفع للحصول على نسبة مـعقولة من النشادر، ورغم أن التـفـاعل طارد للحـرارة إلا أن هذين الغازين لا يتفاعلان إلا بعد تسخينهما لدرجة معقولة.

وقد تبين أن أفضل نسبة من النشادر يمكن الحـصول عليها فى حدود مقبولة من الضغط والحرارة هـى ٢٥٪، وذلك عند إجراء التفاعل بين غـازى الهدروجين والنتروجين عند ٤٥٠ سلزيوس وتحت ضغط ٢٠٠ جو.

ولكن تبين أن سرعة التفاعل عنـد ٤٥٠ْ سلزيوس بطيئة إلى حد ما، ولهذا ترفع درجة الحرارة إلى نحو ٥٥٠ْ سلزيوس تحت ضـغط ٢٠٠ جو للحصول على سرعة أكـبر للتفـاعل رغم أن نسبة النشادر المتكونـة من خليط الغازين لا تزيد فى هذه الحـالة على ١٢٪، ويمكن الحـصول على نحـو ٤٠٪ من النشـادر وعند رفع الضغط إلى ١٠٠٠جو ولكن رفع الضغط إلى هذا الحـد عملية مكلفة جدا وتؤدى إلى رفع سعر النشادر المتكونة.



تحضير النشادر بطريقة هابر

وتعرف هذه الطريقـة باسم طريقة «هابر» «Haber» نسبة إلى مـبتكرها وهو كيميائى ألمانى.

ونظرا لأن كمية النشادر المتكونة بهـذه الطريقة تحت الظروف السابقة لا تزيد على ١٢٪، فإن خلـيط التفاعل يحـتوى على قـدر كبيـر من غازى الهـدروجين والنتروجـين اللذين لم يدخلا فى التفاعـل، ولهذا يمرر خليط التفـاعل فى نهاية العـملية فى مكثف خـاص يحول غـاز النشادر إلى سـائل عند - ٣٣ْ سلزيوس، ويجمع هذا السائل في مستقبل خاص، أما الغـازات غير المتفاعلة فتعاد مرة أخرى إلى وعاء الغـازات لإعادة استـخدامهـا من جديد مما يحقق وفـرا فى تكاليف هذه العملية.

ويحتاج التفاعل بين الهدروجين والنتروجين - كما سبق أن بينا - إلى رفع درجة الحرارة وزيادة الضغط، ولكن التفاعل يسرى بسرعة أكبر فى وجود حافز للتفاعل.

والحافز المستخدم عادة هو فلز الحديد، ولكن يجب أن يكون الفلز نقيا وخاليا من الكبريت الذى يفسد عمل الحافز. كذلك يتم تنشيطه عادة بإضافة بعض أكسيد الألومنيوم وأكسيد البوتاسيوم.

المخصبات الزراعية المصنعة من النشادر :

تعد النشادر مادة أساسية فى تحضير المخصبات النتروجينية التى تثرى التربة الزراعية بالنتروجين الذى تحتاج إليه النباتات كى تنمو نموا طبيعيا.

١ - نترات الأمونيوم :

أهم إملاح النشادر المستخدمة فى هذا الغرض هى نترات الأمونيوم وهى تحضر بامتصاص غاز النشادر فى حمض النتريك، ثم تركيز المحلول الناتج تحت ضغط مخلخل حتى يصل تركيزه إلى نحو ٩٩٪ من نترات الأمونيوم التى تكون فى هذه الحالة على هيئة مصهور يضغط من فتحة فى قمة برج خاص يصل ارتفاعه إلى نحو ٦٠ مترا ليقابل تيارا من الهواء البارد صاعدا من قاع البرج، فتتجمد نترات الأمونيوم على هيئة حبيبات أو ما يشبه الخرز.

وتحتوى نترات الأمونيوم على ٣٥٪ بالوزن من النتروجين، ونظرا لأن هذه المادة قابلة للانفجار، فتتخذ دائما احتياطات عند نقلها وعند تخزينها، وأيضا عند استخدامها.

ولتجنب مخاطر الانفجار، يخلط عادة محلول نترات الأمونيوم بقليل من كربونات الكالسيوم قبل تركيز المحلول، وتعرف المادة الناتجة باسم نترات الأمونيوم الجيرية، أو «السماد الجيرى»، وتنخفض نسبة النتروجين فى هذا النوع من السماد الجيرى إلى نحو ٢٠ - ٢٨٪، تبعا لكمية كربونات الكالسيوم التى أضيفت إلى النترات، ولكنه سماد آمن ولا يقبل الانفجار.

٢ ـ كبريتات الأمونيوم :

تحضر كبريتات النشادر أو كبريتات الأمونيوم بمعادلة محلول النشادر المحتوى على ١٨ ـ ٢٦٪ نشادر بحمض الكبريتيك، ثم تركيز المحلول الناتج بتبخيره تحت ضغط مخلخل.

وتنفصل كبريتات الأمونيوم من المحلول المركز السابق على هيئة بلورات لا لون لها، تفصل بواسطة الطرد المركزى، وهى تحتوى على نحو ٢١٪ بالوزن من النتروجين.

وتتكون كميات أخرى لا بأس بها من كبريتات الأمونيوم كناتج ثانوى فى بعض العمليات الصناعية، فينتج بعضها من معادلة السائل النشادرى الناتج من التقطير الإتلافى للفحم، بواسطة حمض الكبريتيك، كما ينتج بعضها الآخر فى أثناء إنتاج مادة «الكابرولاكتام» المستخدمة فى إنتاج أنواع من النايلون.

٣ ـ اليوريا :

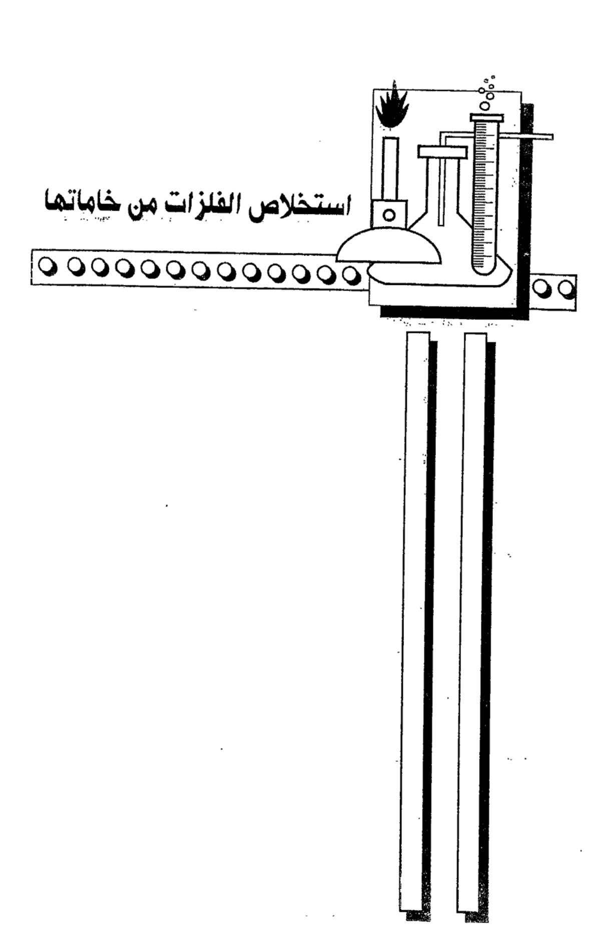
تنتج اليوريا صناعيا بتفاعل غاز النشادر مع غاز ثانى أكسيد الكربون، ويضغط كل من هذين الغازين على حدة حتى يتحول كل منهما إلى سائل، ثم يدفع خليط منهما يتكون من ٢,٣ جزءا من النشادر إلى جزء واحد من ثانى أكسيد الكربون، فى أوتوكلاف ساخن عند درجة حرارة ١٩٠° سلزيوس وتحت ضغط ٢٠٠ جو، فيتفاعل الغازان معا لتكوين مركب يعرف باسم «كرباما‌ت النشادر» الذى يتحول بعد ذلك إلى اليوريا.

$$2\,NH_3 + CO_2 \longrightarrow \underset{\text{كربامات النشادر}}{NH_2COO.NH_4} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{اليوريا}}{NH_2.CO.NH_2}$$

ويركز محلول اليوريا تحت ضغط مخلخل إلى نحو ٩٩,٧٪ يوريا، ثم يضغط المصهور الناتج من قمة برج خاص على هيئة رذاذ ليقابل تيارا من الهواء البارد صاعدا من قاع البرج، كما فى حالة نترات الأمونيوم، فتتحول اليوريا إلى حبيبات صغيرة تشبه الخرز.

وقد احتلت اليوريا منذ عام ١٩٥٠ موقعا خاصا بين المخصبات النتروجينية لاحتوائها على نسبة عالية من النتروجين تصل إلى نحو ٤٦٪، وبذلك يمكن إثراء التربة الزراعية بالنتروجين باستخدام كميات قليلة من المادة المخصبة للتربة.

استخلاص الفلزات من خاماتها



استخلاص الفلزات من خاماتها



يمكن القول بأن الطرق المستخدمة فى وقتنا الحاضر ليست كلها طرقا جديدة، فعملية استخلاص بعض الفلزات من خاماتها بصهرها وحدها أو مع مواد أخرى عرفت منذ زمن بعيد، وذلك فى العصور القديمة التى استخدم فيها الإنسان بعض هذه الفلزات فى تحضير بعض أدواته والوفاء ببعض احتياجاته.

وقد عرف المصريون القدماء طرقا لاستخلاص الحديد والنحاس والذهب، وعرف الرومان استخلاص الرصاص، وصنعوا منه أنابيب لنقل المياه.. كذلك عرفت بعض الحضارات الشرقية صناعة الصلب من الحديد، ومنها سوريا التى صنعت سيوفا من الصلب اشتهرت بقوتها ومتانتها منذ نحو ٥٠٠ عام.

وفى منتصف القرن السادس عشر ظهر أول مؤلف يتعلق بتحضير الفلزات، نشره رجل ألمانى يدعى «جرجيوس أجريكولا» «Geargius Agricola» تحت اسم له معنى شامل هو «ما يتعلق بالفلزات» «De Re Metallica»، وصف فيه عمليات التعدين اللازمة لاستخراج الخامات من باطن الأرض، ووصف كذلك بعض طرق الصهر المستخدمة لاستخلاص الفلز من خاماته، ولكن بعض هذه الطرق يعتبر اليوم بدائيا بالنسبة للطرق المستخدمة اليوم.

وتتضمن الطرق المستخدمة اليوم لاستخلاص الفلزات من خاماتها عمليات متعددة، بعضها عمليات فيزيائية، وبعضها الآخر عمليات كيميائية، فهذه الخامات يجب أن تخضع أولا لبعض عمليات التنقية والتركيز، وهى العمليات التى تعرف باسم تجهيز الخامات، قبل أن تصهر لاستخلاص ما بها من فلزات.

تجهيز الخامات :

يغلب أن تكون خامات الفلزات مختلطة بكثير من الشوائب، مثل الأتربة والرمال وبعض فتات الصخور، ولا يمكن إدخالها فى عمليات الصهر وهى بهذا الشكل لأن نسبة الفلز الموجود بها قد تكون أقل مما يجب، وتصبح بذلك عملية الاستخلاص غير اقتصادية وعالية التكاليف.

ويترتب على ذلك أن مثل هذه الخامات يجب أن تخضع أولا لبعض عمليات التجهيز التي تتضمن تنقيتها من أغلب ما بها من شوائب، ورفع نسبة ما بها من فلز، أى تركيزها، حتى يكون استخلاصها اقتصاديا ومربحا.

ونظرا لضخامة حجم هذه الخامات، فإن الطرق المستخدمة فى تجهيزها تختلف كثيرا عن الطرق المستخدمة فى المعامل الكيميائية التى تتناول كميات صغيرة من المواد، ولكننا فى هذه الحالة نتعامل مع مئات وأحيانا مع آلاف الأطنان من الخامات.

وتبدأ عملية التجهيز بفصل الشوائب التى لا قيمة لها، عن الخامة نفسها، وقد تتم هذه العملية بطرق ميكانيكية فى بعض الأحيان عندما تكون الشوائب مختلفة فى مظهرها عن الخامة نفسها.

والهدف من هذه العملية هو توفير الجهد والتكاليف المطلوبة لنقل هذه الشوائب والتى قد يصل حجمها إلى مئات الأطنان، وأيضا توفير جزء كبير من التكاليف اللازمة لصهر الخامة.

وعادة ما توجد الخامة بعد استخراجها على هيئة كتل متفاوتة الأحجام، فمنها ما قد يوجد على هيئة فتات، ومنها ما يوجد على هيئة كتل كبيرة من الصخور، ولا يمكن استخدام الخامة بهذا الشكل، ولهذا تعرض الخامة إلى عملية تكسير لتحويلها إلى كتل تكاد تكون متساوية في حجومها.

وتستخدم فى هذه العملية معدات مختلفة مثل الكسارة ذات الفكين «Jaw Crusher» أو كسارة القمع «Cone Crusher» وغيرها.

ويلى عملية التكسير عملية «الغربلة»، ويتم فيها فصل الخامة إلى أجزاء مختلفة، بحيث يحتوى كل جزء منها علي كتل متساوية فى الحجم على وجه التقريب، ويستعمل فى هذه العملية معدات مختلفة مثل الشبكة الهزازة «Vibrating Screen» وغيرها.

ويتم طحن أجزاء الخامة التى تتكون من حبيبات دقيقة فى طواحين خاصة بها كريات من الصلب، وتدور حول محورها بسرعة محدودة، وتعرف هذه الطواحين باسم «طواحين الكريات» «Ball Mills»، ثم يتم بعد ذلك فصل الشوائب عن الخامة بطريقة «التركيز بالتثاقل» «Gravity Concentration».

ويستخدم فى هذه الطريقة سائل مثل الماء، وعندما يضاف إليه مسحوق الخامة، تهبط الحبيبات الثقيلة إلى قاع الإناء على حين تطفو الحبيبات الخفيفة التى تتكون من الشوائب على سطح الماء وتخرج مع تيار الماء، وبذلك يتم فصلها عن حبيبات الخامة التى ترسب على القاع.

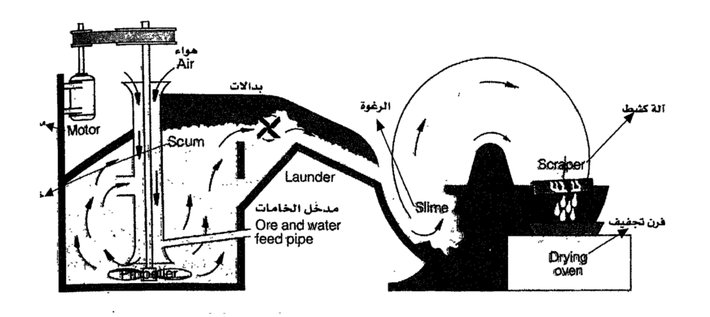
وتستخدم هذه الطريقة مع الخامات التى تتكون من الكبريتيدات، وتجمع الرواسب التى تتكون من الخامة، وتجفف، ثم ترسل إلى مصنع الصهر.

ومن الممكن الاستغناء عن التركيز بالتثاقل باستخدام طريقة الطفو أو «التصويل» «Floatation»، ويستخدم فيها الماء ومادة زيتية وبعض المواد الكيميائية الأخرى.

وتتم هذه الطريقة فى جهاز خاص، وعند تقليب خليط السوائل تتكون رغوة على سطح هذه السوائل تتعلق بها حبيبات الخامة مكونة ما يشبه الخبث. ويدفع هذا الخبث بما يشبه المجداف إلى وعاء آخر تدور به عجلة كبيرة وهى فى وضع رأسى حول محورها.

ويتعلق الخبث بسطح هذه العجلة ويدور معها، وفى نهاية دورتها تقابل عارضة من الصلب تساعد على كشط هذا الخبث الذى يتكون من حبيبات الخامة، وتلقى به إلى فرن خاص لتجفيفه، ثم يرسل بعد ذلك إلى مصنع الصهر.

وهناك طرق أخرى يستخدم فيها المجال الكهربائى «Electrostatic» أو يستخدم فيها الإلغام أو محلول السيانيد كما فى حالة الذهب، وسيرد ذكرها فيما بعد.



تركيز الخامات بطريقة التصويل

استخلاص الفلزات من الخامات :

تعتمد الطريقة المستخدمة فى استخلاص الفلز من خامته الطبيعية على نوع هذه الخامة، وسنتناول هنا بعض الطرق المستخدمة فعلا فى تحضير بعض الفلزات ذات الأهمية الخاصة فى الصناعة، والتى يمكن تلخيصها فيما يلى :

١ ـ طرق يستخلص فيها الفلز من خاماته بواسطة الاختزال بالفحم مثل فحم الكوك أو الإنتراسيت الخالى من المواد المتطايرة، وفى هذه الحالة تكون الخامة الرئيسية للفلز على هيئة أكسيد، ومن أمثلة هذه الفلزات، الحديد والصلب والزنك والقصدير.

٢ ـ طرق يستخدم فيها تحميص الخامة عند درجة حرارة عالية فى وجود الهواء، وهذه الطرق تستخدم عادة عندما تكون الخامة الطبيعية للفلز على هيئة كبريتيد، ومن أمثلة هذه الفلزات النحاس والرصاص.

٣ ـ طرق تستخدم فيها عمليات التحليل الكهربائى لبعض أملاح الفلزات، ومن أمثلة هذه الفلزات الألومنيوم والماغنسيوم.

٤ ـ طرق أخرى تعتمد على الإلغام أو الكلورة وغيرها، مثل الطرق المستخدمة فى استخلاص الذهب.

الحديد

الحديد فلز لامع أشهب اللون، عدده الذرى ٢٦، ووزنه الذرى ٥٥,٨٤٧، ووزنه النوعى ٧,٨٦، وهو ينصهر عند ١٥٣٥° سلزيوس، ويغلى فى الفرن الكهربائى عند ٣٠٠٠° سلزيوس.

ويعد الحديد رابع العناصر انتشارا فى قشرة الأرض، حيث تصل نسبته فيها إلى ما يزيد قليلا على ٤٪، ويسبقه فى ذلك الأكسجين (٥٠٪)، والسليكون (٢٦٪)، والألومنيوم (٧٪).

وقد عرف الحديد منذ زمن بعيد، ويبدو أن اكتشافه جاء مصادفة عندما كان الناس يستخدمون الأحجار والأخشاب فى إشعال النيران لطهو طعامهم، وعندما احترقت الأخشاب وتحولت إلى فحم، قام الفحم باختزال بعض أكاسيد الحديد الموجودة بهذه الأحجار، وسال منها فلز لامع لفت الأنظار، وجعلهم يعيدون هذه التجربة مرة بعد أخرى.

ومازالت هذه الطريقة التى تعتمد على اختزال أكاسيد الحديد بواسطة الفحم هى الطريقة المستخدمة حتى اليوم، وإن اختلفت فى بعض تفاصيلها.

ولا يوجد الحديد حرا فى الطبيعة فى المعتاد، ولكنه يوجد على هيئة بعض المركبات، أهمها الأكاسيد والكربونات والكبريتيدات، وتوجد خامة الحديد مختلطة بالطفل والسليكا فى كثير من البلدان كما فى الولايات المتحدة وفى البرازيل وفنزويلا وفى مناجم أوربا فى الألزاس واللورين، وفى إسبانيا والسويد وفى الاتحاد السوفييتى السابق والهند والصين، وفى مصر وجنوب أفريقيا وغيرها، وهكذا تنتشر خامات الحديد فى كل بقاع الأرض على وجه التقريب.

وأهم خامات الحديد هى الأكاسيد مثل «الهيماتيت» أحمر اللون وهو أكسيد الحديد Fe_2O_3، ويحتوى على نحو ٧٠٪ من الحديد، و«الليمونيت» الأصفر، وهو أكسيد الحديد المهدرت ويحتوى على نحو ٦٠٪ من الحديد، وكذلك «الماجنتيت» أسود اللون Fe_3O_4 ، ويحتوى على نحو ٧٢٪ من الحديد.

كذلك يوجد الحديد على هيئة الكربونات $FeCO_3$ فى معدن «السدريت» وعلى هيئة الكبريتيد FeS_2 الذى يعرف باسم «بايريت الحديد»، ولكن هذا الأخير لا يعد من الخامات الرئيسية للحديد بسبب احتوائه على قدر كبير من الكبريت الذى يصعب التخلص منه، ولهذا فهو يستخدم غالبا مصدرا للكبريت فى بعض الصناعات الأخرى مثل صناعة حمض الكبريتيك.

وعندما تكون خامة الحديد على سطح الأرض، تكشط من على سطح التربة بآلات ضخمة، وتنقل بواسطة اللوريات إلى مصانع الحديد والصلب، أما إذا كانت خامات الحديد فى باطن الأرض فتحفر لها مناجم خاصة لاستخراجها.

استخلاص الحديد من خاماته :

يستخلص الحديد من خاماته المحتوية على الأكاسيد باختزاله بواسطة الفحم عند درجة حرارة عالية.

$$Fe_2O_3 + 3C \longrightarrow 2Fe + 3CO.$$

أكسيد الحديد — حديد — أول أكسيد الكبريت

وتتم عملية الاختزال فى فرن خاص عرف باسم «الفرن العالى»، وهو عبارة عن برج مرتفع من الصلب، يصل ارتفاعه أحيانا إلى أكثر من ثلاثين مترا، وهو واسع إلى حد ما فى منتصفه، ويضيق قليلا عند قمته وعند قاعدته، ويبطن جداره الداخلى بالطوب الحرارى.

ولا يستخدم الفحم الحجرى العادى فى عملية الاختزال، ولكن يستخدم فيها فحم الكوك الذى تم تخليصه مما به من مواد متطايرة مثل القطران والنشادر والغازات، وتصل نسبة الكربون فيه إلى نحو ٩٠٪.

كذلك يستخدم مع الفحم قدر محسوب من الحجر الجيرى الذى يعمل كمادة صهر «Flux» تساعد على صهر شوائب السليكا الموجودة بالخامة، وفصلها عن الحديد المنصهر. ويكسر الحجر الجيرى إلى قطع متساوية الحجم، ويغسل بالماء للتخلص مما به من طفل، ثم يجفف.

ويشحن الفرن العالى بأوزان محسوبة من كل من الخامة وفحم الكوك والحجر الجيرى، وتتم عملية الشحن بواسطة عربات خاصة تحملها سيور إلى قمة الفرن، وهى تضع حمولتها فى قادوس خاص مركب على قمة الفرن بطريقة لا تسمح بهروب الحرارة ولا الغازات من قمة الفرن.

وبعد شحن الفرن بالخليط السابق يدفع تيار من الهواء الساخن من فتحات خاصة فى قاع الفرن، وتصل درجة حرارة هذا الهواء إلى نحو ١١٠٠° سلزيوس كما تصل سرعته إلى نحو ٣٠٠ ـ ٤٠٠ كيلومتر فى الساعة، ولها يسمى هذا الفرن أحيانا باسم «الفرن اللافح» «Blast Furnace».

وبمجرد دخول الهواء الساخن يشتعل الفحم بشدة ويتأكسد جزئيا إلى أول أكسيد الكربون الذى يختزل أكسيد الحديد إلى فلز الحديد. وينصهر الحديد نتيجة للحرارة العالية، كما ينصهر الحجر الجيرى مع الشوائب مكونا ما يعرف بالخبث، وينساب الحديد المنصهر إلى قاع الفرن مكونا طبقة سفلى تعلوها طبقة أخرى من الخبث المنصهر، وهى أقل منها سمكا.

وتتسبب عملية الانصهار فى انخفاض حجم الشحنة الموجودة بوسط الفرن، ولذلك تضاف إلى الفرن كمية أخرى من الخليط السابق عن طريق القادوس المحكم الموجود بقمة الفرن.

ويعمل الفرن العالى بصفة مستمرة، ولا يتوقف أبدا إلا لإجراء عمرة أو بسبب عدم الحاجة إلى إنتاجه، وقد يعطى الفرن الواحد نحو ٢٧٠٠ طن حديد فى اليوم.

وهناك أفران حديثة يدفع فيها الوقود مثل الغاز الطبيعى أو الزيت مع بعض الفحم المجروش، كما يدفع تيار من الأكسجين بدلا من الهواء.

ويتضح مما سبق أن نواتج العملية تنقسم إلى ثلاثة أنواع، هى فلز الحديد وهو من أهم نواتج العملية، ثم الخبث، وأخيرا الغازات المتصاعدة من قمة الفرن، ولكل من هذه النواتج فائدة خاصة بها.

أولا : الحديد :

يتجمع الحديد المنصهر فى قاع الفرن اللافح، وهو يسحب كل ٤ ـ ٥ ساعات فى بوادق ضخمة سعتها نحو ٣٥ ـ ٤٥ طنا، وقد تصل سعة بعضها إلى نحو ١٥٠ طنا، ويصب الحديد منها فى قوالب خاصة، ويصل وزن هذه الكتل إلى نحو ٢٠ ـ ٤٥ كيلوجراما. ويعرف هذا الحديد باسم حديد الزهر، ويسمى كذلك «Pig Iron».

ويحتوى الحديد الزهر على نسبة عالية من الكربون الذى امتصه من فحم الكوك فى أثناء عملية اختزال الخامة، وتصل نسبة الكربون فيه إلى نحو ٤٪ أو أكثر قليلا.

كذلك يحتوى حديد الزهر على بعض الشوائب الأخرى، فهو يحتوى على قدر من السليكون قد تصل نسبته فيه إلى نحو ٢٪، بالإضافة إلى احتوائه على كميات صغيرة أخرى من بعض العناصر مثل المنجنيز والفوسفور والكبريت.

ويتصف حديد الزهر بانخفاض درجة انصهاره نسبيا، ولهذا فهو يستعمل فى عمليات الصب والسبك التى يشكل فيها الحديد على هيئة بعض الأدوات والمعدات التى لا تتطلب حديدا عالى النقاوة، ولذلك يعرف أحيانا باسم حديد الصب «Cast Iron»، وتصنع منه بعض كتل السلندرات فى محركات السيارات وبعض البانيوهات وغيرها.

ويستعمل الحديد الزهر فى صنع نوع آخر من الحديد يعرف باسم الحديد المطاوع بعد إحراق ما به من شوائب، كما يحول إلى صلب كما سنرى فيما بعد.

ثانيا: الخبث Slag :

يتكون الخبث باتحاد ما بخامة الحديد من طفل وسليكات مع الحجر الجيرى فى أثناء عملية الاختزال. وينصهر الخبث عند درجة حرارة الفرن العالية، ويكون طبقة تطفو على سطح الحديد المنصهر.

ويسحب الخبث من فتحة خاصة فى قاع الفرن اللافح كل مدة من الزمان، وهو يتكون أساسا من «ألومينو سليكات الكالسيوم»، ولكنه قد يحتوى أيضا على

قدر صغير من الحـديد لا يزيد على ٥ , ٠٪ فى أغلب الأحوال، وعادة ما يكون ما به من حديد على هيئة سليكات الحديدوز.

ويمتص الخبث المنصهر كبريتيد الكالسيوم، وللك فهو يعد عاملا مساعدا فى عملية التخلص من الكبـريت الموجود بخامة الحديد. أما الفوسـفور فهو لا يذوب فى الخبث، ولكنه يتحول إلى فـوسفيد الحديد Fe3 P الذى يبقى ذائبـا فى الحديد المنصهر.

وتستخـدم بعض أنواع الخبث بعد تبريدها بالماء وطحنها إلى مـسحوق ناعم فى صنع أنواع من الأسمنت تعرف باسم «الأسـمنت الحديدى»، وقد تخلط بعض أنواع الخبث بالقـار وتستخـدم فى رصف الطرق، وقد يحـول بعضهـا إلى صوف للعزل أو يستعمل فى صنع الجدران فى عمليات البناء.

ثالثا : الغازات :

تتصاعـد فى أثناء عملية الاختزال فى الفـرن اللافح عدة غازات تتكون من خليط من غازى أول أكسـيد الكربون وثانى أكسيد الكربون، وإن كـانت نسبة أول أكسيد الكربون تزيد بنحو ثلاث مرات على ثانى أكسيد الكربون.

وتتصـاعد هذه الغازات من قـمة الفرن اللافح لتـمر فى أنابيب تحـملها إلى أبراج خاصة لامتصاص ما يعلق بها من غبار ورماد، ثم تدفع بعد ذلك إلى أبراج أخرى تعـرف باسم «أفران كـوبر» «Cowper Ovens» حيث تخلط فـيهـا بالهواء وتحرق، وتستخدم الحرارة الناتجة منها فى تسخين تيار الهواء الداخل فى قاع الفرن اللافح، وذلك عن طريق مبادلات حرارية خاصة، ثم يتم التخلص منها بعد ذلك عن طريق المداخن العالية.

ويوجد عادة برجـان من أفران كوبر يعمـلان بالتبادل لتسـخين الهواء الذى يدفع فى قاع الفـرن اللافح. وتعتـمد كفـاءة الفرن اللافح على درجـة حرارة هذا الهواء، ويجـب ألا تقل درجة حرارته عن ١١٠٠° سـلزيوس حتى لا يتـسبب فى تبريد شحنة الفرن، وضمانا لاستمرار عملية الاختزال والصهر.

ويضاف إلى ذلك أن كفـاءة عمليات التبادل الحرارى فى أفـران كوبر تساعد كثيرا على توفير كميات كبيرة من الوقود.

أما الغبار أو الرماد الذى يتصاعـد مع الغازات الخارجة من قمة الفرن اللافح فهو يتجمع فى مصيدة الغبار، وله أهمية خاصة، فهو يحتوى على كميات لا بأس بها من أملاح البوتاسيوم، وعادة ما يكون أغلبها على هيئة كلوريد البوتاسيوم.

وتعتمد نسبـة هذه الأملاح على طبيعة الخامة المستـخدمة فى الفرن اللافح، ويمكن زيادة نسـبة أملاح الـبوتاسيـوم فى هذا الغبـار، بإضافـة قليل من كلوريد الصوديوم إلى خـامة الحديد قبل صـهرها، ويساعد ذلك على حـدوث تبادل بين ذرات الصوديوم والبوتاسيوم، حيث تحل الأولـى محل الثانية فى الأملاح الموجودة بالخامة فى أثناء عملية الاختزال والصهر.

وحتى لو لم يسـتخدم هذا الغـبار مصدرا لأمـلاح البوتاسيـوم، فإنه يجب جمعه فى مصيدة الغبار لتنظيف الغازات قبل دفعها فى مبادلات أفران كوبر.

الحديد المطاوع Wrought Iron

يتسبب وجود الكربون بنسبة عالية فى الحديد فى زيادة صلادته وعدم قابليته للطرق والسحب كـما فى حالة الحديد الزهر. كـذلك يتسبب فى انخـفاض درجة انصهار الحـديد، فعلى حين ينصهر الحـديد النقى الخالى من الكربون عند ١٥٣٥° سلزيوس، ينصهر الحـديد المحتوى على ٤,٣٪ من الكربون عند ١١٥٠° سلزيوس فقط.

ويحضر الحديد المطاوع بتسخين الحديد الزهر فى أفران عاكسة مبطنة بأكاسيد الحديد، وعندمـا ينصهر الحـديد الزهر الموضوع على أرضيـة هذه الأفران بواسطة الغازات الساخـنة المنعكسة من سقف الفرن، يتـأكسد ما بالحديد مـن شوائب مثل السليكون والمنجنيـز، ويظهران على هيـئة خبـث يمتص داخله أغلب مـا بالحديد الزهر من فوسفور.

كذلك يبدأ الكربون الموجـود بالحديد الزهر فى التأكسد بواسطة الأكـسجين الموجود فى أكـسيـد الحديد الذى تتكون منه بطانة الفـرن، ويتحـول إلى غاز ثانى أكسيـد الكربون الذى يظهر على هيئة فـقاقيع تخرج من سطح الحـديد المنصهر مما يجعله يبدو كأنه يغلى، ولهذا سميت هذه الطريقة قديما باسم الغليان «Boiling».

وعندما يخلو الحديد المنصهر من هذه الشوائب، تبدأ درجة انصهاره فى الارتفاع، ولهذا يبدأ الحديد المنصهر فى التحول إلى كتل صلبة رغم ثبات درجة حرارة الفرن، وهى بذلك تكون قد تحولت إلى حديد مطاوع يمكن طرقه على هيئة قضبان أو سحبه على هيئة صفائح.

ويتميز الحديد المطاوع بقوة شد عالية وبمتانته، ولهذا استخدم فى وقت من الأوقات فى بناء بعض الكبارى والسفن، ثم استبدل بعد ذلك بالصلب، ولكنه ما زال مستخدما بواسطة الحدادين فى تصنيع بعض الأدوات والمعدات، أو فى العمليات التى تحتاج إلى لحام أو برشام.

ويعطى الحديد نوعين من الأملاح هما : أملاح الحديدوز، وتكون فيها ذرة الحديد ثنائية التكافؤ، وأملاح الحديديك التى تكون فيها ذرة الحديد ثلاثية التكافؤ.

ومن أمثلة هذه الأملاح كبريتات [Fe SO4] وهى تستخدم فى ترسيب الذهب من محاليله، كما تستخدم فى صنع الحبر وأزرق بروسيا، وفى بعض عمليات الصباغة والدباغة، كما تستعمل كبريتات الحديدوز النشادرية فى الكيمياء التحليلية.

كذلك تستخدم نترات الحديديك وكلوريد الحديديك فى ترسيخ الأصباغ على النسيج، كما تستخدم أملاح الفروسيانيد فى عمليات الأكسدة وفى الكشف عن بعض الفلزات الأخرى.

الصلب Steel

يستخدم حاليا نحو ٩٠٪ من الحديد الزهر المنتج بواسطة الفرن اللافح فى صناعة الصلب.

ويتطلب إنتاج الصلب تخليص الحديد الزهر من كل ما به من شوائب مثل الكربون الذى تصل نسبته فيه أحيانا إلى نحو ٤,٥٪، والمنجنيز والسليكون والكبريت والفوسفور، التى تختلف نسبة كل منها تبعا لنوع الخامة المستخدمة فى إنتاج الحديد. ويجب ألا تزيد الكمية التى تتبقى من هذه الشوائب عادة على ٠,٠٥٪ فى منتج الصلب النهائى.

وكان الصلب يصنع قديما من الحديد المطاوع بتسخين قضبان منه مع الفحم النباتى، وهى عملية عرفت باسم «السمنتة» «Cementation» وتستمر لعدة أيام. فيمتص الحديد المطاوع قدرا صغيرا من الكربون، ويتحول إلى نوع من الصلب تصل فيه نسبة الكربون إلى ٠,١٪ أو ٠,٥٪، ويعرف باسم «الصلب اللين» «Mild Steel».

كذلك استخدمت طريقة أخرى عرفت باسم «تقسية السطح» «Case Hard-ning»، يعرض فيها سطح صفائح الحديد لمعاملة خاصة، فيمتص هذا السطح فقط بعض الكربون، بينما يبقى ظهر هذه الصفائح كما هو. وينتج بهذه الطريقة صلب عالى المتانة، استخدم فى صنع ألواح التدريع، كما استخدم فى صنع بعض هياكل السيارات، وفى صنع بعض أجزاء الآلات.

كذلك كان فلز المنجنيز يضاف إلى الحديد المنصهر للتخلص من الكبريت، حيث يتفاعل المنجنيز مع الكبريت مكونا كبريتيد المنجنيز ذا درجة الانصهار بالغة الارتفاع، وهو لا يقبل الذوبان فى الحديد المنصهر، ولذلك يكون خبثا يطفو على سطحه ويمكن فصله. وقد تصلح هذه الطريقة للتخلص من الكبريت، ولكنها لا تصلح للتخلص من الشوائب الأخرى الموجودة بالحديد الزهر، مثل السليكون والفوسفور.

وتستخدم حاليا عدة طرق لتحضير أنواع جيدة من الصلب، يستخدم فيها الحديد الزهر عادة كمادة أولية، أهمها ما يلى :

طريقة بسمر :

اكتشفت هذه الطريقة عام ١٨٥٠ على يد رجلين، كل منهما على حدة، أولهما مواطن أمريكي يدعى «وليم كيلى» «William Kelly»، وثانيهما رجل ألمانى تجنس بالجنسية البريطانية ويدعى «هنرى بسمر» «Henry Bessmer». وتتلخص هذه الطريقة فى دفع تيار من الهواء فى مصهور الحديد للتخلص مما به من شوائب.

وقد استخدم لهذا الغرض جهاز خاص عرف باسم «محول بسمر» «Bessmer Converter»، وهو عبارة عن وعاء ضخم يشبه الكمثرى فى شكله العام، وهو يصنع من الصلب، وتبطن جدرانه الداخلية بالطوب الحرارى.

ولهذا المحول قاع مزدوج، ويكوّن الفراغ الواقع بين الجزء العلوى والجزء السفلى من القاع غرفة خالية، ولكن سقف هذه الحجرة يمتلئ بعدد من الثقوب المعدة لإمرار تيار من الهواء.

ويركب المحول على حامل خاص يسمح بوضعه فى وضع رأسى وقمته إلى أعلى، كما يمكن إمالته لسكب الحديد المصهور منه.

ويحرك المحول أولا ليكون فى وضع أفقى تقريبا، ثم يصب فيه الحديد المصهور ويحرك بعد ذلك ليتخذ وضعا رأسيا وفتحته إلى أعلى، ويمرر فى قاعه تيار من الهواء المضغوط يصل ضغطه إلى نحو ٨ كيلوجرام على السنتيمتر المربع، وتصل سرعته إلى نحو ٨٠٠ متر مكعب من الهواء فى الدقيقة الواحدة.

ويسمح ضغط تيار الهواء ببقاء الحديد المصهور فى الجزء العلوى من المحول دون أن ينفذ إلى غرفة الهواء عن طريق الثقوب الموجودة بسقفها، كما يؤدى هذا الضغط إلى مرور تيار الهواء فى خلال كتلة الحديد المصهور.

وفور مرور تيار الهواء فى الحديد المنصهر، يبدأ تطاير الشرر من فوهة المحول مع تصاعد بعض ألسنة اللهب، ويصحب ذلك تصاعد أبخرة بنية اللون مما يدل على احتراق كل من السليكون والمنجنيز. وبعد مدة قليلة من الزمن تتحول ألوان الأبخرة المتصاعدة من فوهة المحول إلى اللون الأصفر مما يعد دليلا على انتهاء احتراق السليكون.

وتتحول ألوان ألسنة اللهب فى نهاية الأمر إلى اللون الأبيض، ويعد ذلك دليلا على احتراق الكربون، ثم ينتهى بعد ذلك تصاعد ألسنة اللهب مما يشير إلى انتهاء تحول الحديد إلى صلب، وعندها يحرك المحول ليتخذ وضعا مائلا ويصب ما به من صلب فى إحدى البوادق. وتستغرق هذه العملية بكاملها نحو ١٥ ـ ٢٠ دقيقة فقط.

والصلب الناتج من هذه الطريقة لا يحتوى إلا على قدر ضئيل من المنجنيز والسليكون، وقليل جدا من الكربون، ولكنه ما زال محتويا على الكبريت والفوسفور الموجود أصلا فى حديد الزهر، بالإضافة إلى أنه يحتوى أيضا على نسبة من الأكسجين الذائب فيه من تيار الهواء، وتصل نسبته إلى نحو ٠,١٪.

ويجب إزالة هذا الأكسجين من الصلب قبل طرقه أو سحبه، ويتم ذلك عادة بإضافة سبيكة من الحديد والمنجنيز إلى الصلب عند صبه من المحول إلى البودقة، حيث يتحد المنجنيز مع الأكسجين مكونا أكسيد المنجنيز الذى يكون خبثا يطفو فوق سطح الفلز المنصهر ويمكن إزالته.

كذلك يبطن المحول أحيانا بطبقة من الجير والمغنيسيا، تحضر بتحميص معدن الدولوميت مع معدن يحتوى على الكالسيوم، ويساعد ذلك على التخلص من الفوسفور الموجود أصلا فى الحديد الزهر، والذى ينفصل على هيئة فوسفات الكالسيوم.

وقد حلت حاليا طرق أخرى محل طريقة بسمر، ولم يعد المحول يستعمل اليوم إلا قليلا، ومع ذلك فإن الصلب المحضر بطريقة بسمر له بعض المميزات

الخاصة، لأنه يمكن تشغيله وقطعه بسهولة على هيئة أشكال متعددة أكثر من غيره من أنواع الصلب المحضرة بطرق أخرى، ويضاف إلى ذلك أنه يمكن لحامه بسهولة.

طريقة سيمنز ـ مارتن Siemens - Martin :

استبدل محول بسمر فى هذه الطريقة بفرن مفتوح يعرف باسم «Open - Hearth Furnace».

والفرن المفتوح فرن مستطيل الشكل ومتوازى الأضلاع، ومبطن بالطوب الحرارى بحيث يتحمل الحرارة العالية حتى ١٦٠٠° سلزيوس، وتدفع شحنة الفرن إلى أرضيته بواسطة آلة شحن خاصة عن طريق أبواب على أحد جانبى الفرن، وتوجد بهذه الأبواب فتحات خاصة تسمح برؤية المادة المنصهرة على أرضية الفرن، ومراقبتها أثناء عملية الصهر.

وتستخدم هذه الطريقة فى تصنيع أغلب أنواع الصلب المستخدمة اليوم، ويعالج فيها حديد الزهر وكافة أنواع الحديد الخردة الأخرى، مثل هياكل السيارات القديمة، وعربات السكة الحديد، وكل الأشياء المصنوعة من الحديد أو الصلب وانتهت صلاحيتها، وهى بذلك تساعد على إعادة استخدام كل الأشياء التى لم تعد هناك حاجة إليها.

وتتكون شحنة الفرن من كل هذه الأصناف مضافا إليها الحجر الجيرى للمساعدة على الصهر وعلى تكوين الخبث.

وتتعدد أصناف الوقود التى تستخدم فى الفرن المفتوح، فيمكن استخدام الغاز الطبيعى أو الزيت، أو غاز الفحم، أو خليط من هذه الأنواع، ويدفع الخليط من موقد خاص عند كل من طرفى الفرن، ولكن المعتاد أن يكتفى بموقد واحد فقط، ويخلط الوقود بالهواء السابق تسخينه ثم يشعل، فتندفع الغازات الساخنة من الموقد وتمر فوق الخامة المتجمعة على أرضية الفرن، وبعد مدة قصيرة، تبدأ

الخامة وقطع الخردة المختلطة بها فى الانصهار، وتتطاير الشوائب مع الغازات الساخنة التى تحملها معها وتخرج بها من الناحية الأخرى من الفرن.

ويوجد ببعض هذه الأفران المفتوحة أنبوب يتدلى من سقف الفرن ويستخدم هذا الأنبوب فى دفع تيار من غاز الأكسجين على سطح الصلب المنصهر، ويؤدى ذلك إلى المساعدة على إحراق وأكسدة أغلب الشوائب مثل الكربون والكبريت والسليكون.

ويوجد أسفل كل فرن غرفتان كبيرتان تعرفان باسم غرفتا التسخين، كما تعرف باسم المولدات، وكل غرفة منهما مقسمة إلى خلايا تشبه خلايا النحل ومبطنة بالطوب الحرارى، وتمر بها الغازات الساخنة الخارجة من الفرن لتسخينها، فى الوقت الذى يكون فيه الهواء الداخل إلى الموقد يمر فى الغرفة لأخرى السابق تسخينها بنفس الأسلوب، وهكذا يتم تبادل إمرار غازات الاحتراق والهواء فى الغرفتين كل عشر أو خمس عشرة دقيقة.

وتستغرق التشغيلة الواحدة فى الفرن المفتوح نحو ١٢ ساعة، وفى نهاية هذه المدة يفتح مجرى خاص فى أرضية الفرن يسيل منه الصلب المنصهر إلى بودقة ضخمة موضوعة فى حفرة بجوار الحائط الخلفى للفرن، على حين يجمع الخبث المنصهر فى بودقة صغيرة أخرى.

وإذا أريد صنع نوع خاص من السبائك، فيتم ذلك عادة بإضافة المواد اللازمة لصنعها فى أثناء انسياب الصلب المنصهر من الفرن إلى البودقة، وهى عملية تتم بدقة كبيرة لضمان الحصول على نوع الصلب المطلوب.

وعادة ما تضاف المواد المطلوبة لصنع السبيكة مثل المنجنيز والتنجستين والسليكون وغيرها، على هيئة سبائك مع الحديد سبق تحضيرها فى الفرن الكهربائى، أما النيكل فيضاف عادة على هيئة فلز.

طريقة الفرن الكهربائى :

تستخدم هذه الطريقة أساسا لتحضير أنواع من الصلب تحتوى على نسب مرتفعة من الفلزات الأخرى، ولكنها قد تستخدم فى بعض الأحيان فى إنتاج بعض أنواع سبائك الصلب المنخفضة الأخرى، وبعض أنواع صلب الكربون.

ويتم صهر الصلب فى هذه الطريقة بواسطة الحرارة الناتجة من القوس الكهربى، وتصل درجة الحرارة فى الفرن الكهربائى إلى نحو ١٨٠٠° سلزيوس، ولا يحتاج الأمر إلى استخدام وقود أو استعمال الهواء فى هذه الطريقة، وبذلك يمكن السيطرة على كمية غاز الأكسجين الداخلة إلى الفرن، ويساعد ذلك على تقليل نسبة الأكسجين فى الصلب الناتج، كما أن الفلزات الأخرى التى تضاف إلى الصلب المنصهر لا تتعرض للأكسدة، وبذلك لا يفقد منها شىء.

والفرن الكهربائى عبارة عن صندوق كروى الشكل تقريبا، يشبه غلاية الماء أو الشاى فى شكله العام، وتصل سعته إلى ٥ ـ ٩٠ طنا تبعا لكمية الصلب المطلوب إنتاجها، وهو مبطن من الداخل بالطوب الحرارى. وتمتد من القمة المستديرة للفرن ثلاثة أقطاب كهربائية مصنوعة من الكربون تؤدى إلى توصيل الشحنة الكهربائية إلى ما بالفرن من صلب، ويمكن رفع كل قطب منها، أو إنزاله على حدة مستقلا عن الآخرين، ويلاحظ أن درجة الحرارة ترتفع كثيرا داخل الفرن، كلما قلت المسافة بين هذه الأقطاب الكهربائية وشحنة الصلب.

ويوجد بالفرن باب خاص فى أحد جوانبه يستخدم فى شحنه، بينما توجد فتحة خاصة فى جانبه الآخر تستخدم فى صب الصلب، ويركب الفرن على محور خاص يسمح بإمالته عند سحب الصلب منه.

والطريقة التى يغلب استخدامها فى الفرن الكهربائى يطلق عليها اسم «طريقة المصهور البارد» «Cold - Melt Process»، ويطلق عليها هذا الاسم لأن الشحنة تتكون من خردة الصلب الباردة غير المنصهرة، وبعد استكمال شحن الفرن يوصل

التيـار الكهربائى بالأقـطاب، ثم يتم إنزالها إلى داخل الفـرن واحدا بعـد الآخر، وعندما يقتـرب كل قطب من شحنة الصلب، تثب شرارة كهربائية بينـهما ويسمع لها دوى هائل مـثل دوى الفرقعة، ويؤدى مـرور التيار الكهـربائى فى الشحنة إلى رفع درجة حرارتها حتى تنصهر تماما.

وتعالج الشحنة على مرحلتين، الأولى منهما يضاف فيها الحديد إلى الشحنة المنصهرة لأكسـدة كل من المنجنيز والسليكون والفوسفور والكربون، ويـتكون فيها خبث يطفو على سطح الشحنة ويتم سـحبه، أما المرحلة الثانية فيتـكون فيها خبث جديد عند إضافة مواد جديدة مثل أكـسيد الكالسيوم والفيروسليكون، ويقوم أكسيد الكالسيوم بخفض نسبة كل من الكبريت والكربون، على حين يزيل الفيروسليكون أغلب الأكسجين كما يساعد على إزالة الكبريت.

وفى نهاية المرحلة الثانيـة يزال الخبث، ثم تضاف كميات مـحسوبة بدقة من الفلزات المكونة للسبـائك المطلوبة، وتضبط درجة حـرارة الشحنة للمسـاعدة على حدوث التفاعلات بمعدلات ثابتة.

وتستغرق العـملية السابقة فى الفرن الكهربائى عـدة ساعات تتراوح بين ٤ ـ ١٢ ساعة تبعا لحجم الفرن وحـجم الشحنة، وكذلك تبعا لنوع الصلب المطلوب. ويحرك الفرن بعد ذلك إلى الوضع المائل لصب الشـحنة النهائية فى بودقة يتناسب حجـمهـا مع حجم الشحـنة، وقد يوضع بقاعـها بعض أقـراص صغيـرة من فلز الألومنيوم لمعادلة عملية التأكسـد بأكسجين الهواء.

طريقة الأكسجين :

ابتكرت هذه الطريقـة لصناعة الصلب فى النمـسا بواسطة «لينـز و دونويتز» «Linnz & Donnewitz»، وهى تعـرف أحيانا باسم طـريقة «ل. د» «L.D»، وهى الحروف الأولى من اسمى مبتكريها.

وقد بدأ استخدام هذه الطريقة فى الولايات المتحدة الأمريكية عام ١٩٤٥، فى نهاية الحرب العالمية الثانية، وأصبح إنتاج الصلب المحضر بواسطتها اليوم يزيد كثيرا على كمية الصلب المنتج بواسطة الفرن المفتوح.

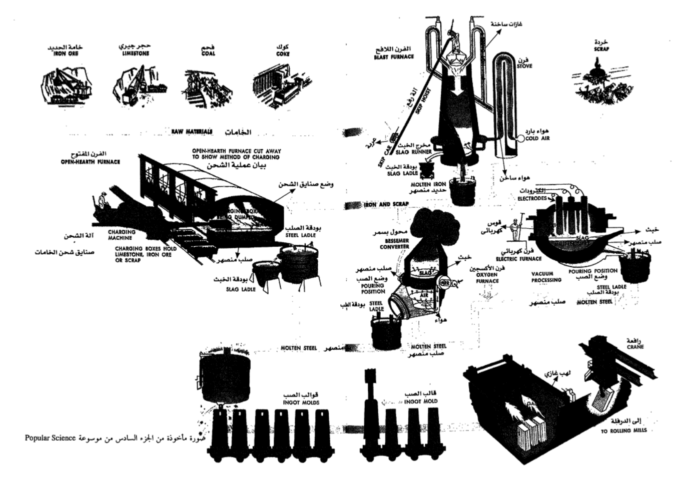
وتتم هذه الطريقة باستخدام محول يشبه محول بسمر إلى حد ما، وهو يشحن بالحديد المنصهر وببعض الخردة، وتضاف إليه مادة الصهر، ثم يدفع تيار من غاز الأكسجين النقى من أنبوبة خاصة، فوق سطح الفلز المنصهر، ويساعد ذلك على أكسدة كل الشوائب وتطايرها، وعند انتهاء عملية الأكسدة وبعد فصل ما قد يتكون من خبث، يحرك المحول ليتخذ وضعا مائلا، ويصب منه الصلب الناتج.

ومن الملاحظ أن هناك شبها كبيرا بين هذه الطريقة وطريقة بسمر، ولكن طريقة بسمر يستخدم فيها تيار من الهواء الذى يحتوى على نحو ٧٨٪ من غاز النتروجين، ولذلك فإن الصلب الناتج من محول بسمر يحتوى على قدر ضئيل من النتروجين ذائبا فيه، وهو أمر غير مستحب لأن وجود بعض النتروجين فى الصلب يقلل من متانته ويجعله سهل القصف.

طريقة الفراغ Vacuum Process :

يتم تسخين الصلب وصهره فى هذه الطريقة عن طريق القوس الكهربائى أو بأى وسيلة أخرى، ثم يصب الصلب المنصهر فى غرف مخلخلة الضغط، وبذلك تزال منه كل الغازات غير المرغوب فيها مثل الأكسجين والنتروجين، ويتحول الصلب عند صبه فى هذه الغرف ذات الضغط المخلخل إلى قطرات صغيرة نسبيا مما يساعد على التخلص من الغازات.

ويستعمل الصلب الناتج من هذه الطريقة فى صنع التوربينات، وفى صنع كرات المحاور، وبعض أجزاء الطائرات وسفن الفضاء، لأنه يتحمل ظروف التشغيل القاسية.



صورة مأخوذة من الجزء السادس من موسوعة Popular Science

القصدير

القصدير فلز أبيض لامع، وزنه الذرى ١١٨,٦٩، وعدده الذرى ٥٠، وينصهر عند ٢٣١,٨٩°، ويغلى عند ٢٢٦٠° سلزيوس.

وقد عرف القصدير منذ زمن بعيد، ونادرا ما يوجد الفلز حرا وغير متحد فى الطبيعة، ولكنه يوجد عادة على هيئة أكسيد القصدير فى واحد من أهم خاماته وهو معدن «الكاسترايت» «Cassiterite»، كما يوجد على هيئة السابيريت [كبريتيد القصدير Sn S] مختلطا ببعض الكبريتيدات الأخرى مثل كبريتيد النحاس أو كبريتيد الحديد.

ويحضر القصدير من خاماته التى تتكون من الأكسيد باختزالها بواسطة الفحم إلى ثانى أكسيد الكربون وفلز القصدير.

$$SnO_2 + C \longrightarrow Sn + CO_2.$$

وتبدأ هذه العملية أولا بتحميص الخامة عند درجة حرارة مرتفعة للتخلص من بعض ما بها من شوائب متطايرة، مثل الزرنيخ والكبريت، ثم تخلط الخامة بعد ذلك بفحم الأنثراسيت وتصهر فى فرن عاكس كما فى حالة فلز النحاس.

وبعد أن يتم اختزال الأكسيد يسحب فلز القصدير المنصهر من فتحة خاصة فى أرضية الفرن العاكس ويصب فى قوالب.

والقصدير الناتج من هذه العملية لا يكون نقيا بدرجة كافية، ولذلك فهو ينقى بطريقة الإسالة، وذلك بتسخينه عند درجة انصهاره، فينساب الفلز النقى المنصهر تاركا وراءه الشوائب التى لا تقبل الانصهار عند هذه الدرجة.

والقصدير فلز لين تصنع منه صفائح رقيقة جدا تعرف باسم رقائق القصدير «Tinfoil»، وهى قد تستخدم فى لف الهدايا وبعض أنواع الطعام، ولكنها استبدلت حاليا برقائق الألومنيوم فى أغلب الحالات.

كذلك استخدم القصدير فى تغطية النحاس لمنعه من التأكسد بالهواء الجوى أو بملامسته للسوائل كما فى بعض أدوات الطعام التى كانت تستخدم فيما مضى.

ويطلق على هذه العملية اسم «تبييض النحاس» «Tinning of Copper» وهى تتم عادة بإضافة قدر ضئيل من القصدير المنصهر، وفرده سريعا على سطح النحاس قبل أن يجمد فتتكون بذلك طبقة من القصدير فوق سطح النحاس تكفى لحمايته من التأكسد.

ويستخدم القصدير كذلك فى تغطية صفائح الصلب التى تصنع منها عبوات الطعام المحفوظ وغيرها. ويتم ذلك عادة بطريقة الطلاء بالكهرباء.

وتمرر صفيحة الصلب فى محلول أحد أملاح القصدير فى أثناء مرور تيار كهربائى بينها وبين قطب من القصدير النقى، فيترسب القصدير على سطح صفيحة الصلب. وتنقل صفيحة الصلب بعد ذلك إلى فرن خاص لصهر طبقة القصدير المترسب على سطحها، فتتكون بذلك طبقة رقيقة جدا على هذا السطح تتصف بتناسق سمكها.

كذلك استخدم القصدير فى تغطية كثير من اللدائن لإعطائها سطحا لامعا براقا يشبه الفضة، ويتم ذلك بوضع هذه المشغولات فى جهاز خاص تحت ضغط منخفض ويبخر فيه القصدير، فيترسب بخاره على سطح هذه المشغولات على هيئة طبقة رقيقة جدا شديدة اللمعان.

وقد استخدم القصدير فى صنع عديد من السبائك مثل البرونز والصُفر، وفلز الطباعة، وسبيكة اللحام، وبعض السبائك التى تنصهر عند درجات حرارة غير مرتفعة، كما استخدمت أملاحه فى صناعة النسيج وفى صناعة الزجاج.

وقد تبين أن سبيكة القصدير مع فلز النيوبيوم تفقد مقاومتها للتيار الكهربائى تماما، أى تصبح فائقة التوصيل عند تبريدها إلى -٢٥٥° تحت الصفر.

ويتحول فلز القصدير عند تبريده إلى درجات حرارة منخفضة من الفلز الأبيض وكثافته ٧,٢٨، إلى الفلز الرمادى ويعرف باسم قصدير ـ ألفا، كما يعرف باسم الصورة اللافلزية للقصدير، وتصل كثافته إلى ٥,٧. ويتفتت الفلز فى هذا التحول إلى ما يشبه الرماد.

وتعرف هذه الظاهرة باسم «مرض القصدير» أو «وباء القصدير» وكانت هناك حالات صارخة لمثل هذا التحول، فقد تعرضت مدينة «زايتز» «Zeitz» فى ألمانيا فى عام ١٨٥١ إلى شتاء قارص وشديد البـرودة فتحولت أنابيب الأورج المصنوعة من القصدير إلى رماد.

كذلك تحـولت كتل القصدير فـى روسيا إلى رمـاد عند تعـرضها للـبرودة الشديدة.

وقد منعت هذه الظاهرة استخدام القصدير فى صنع المعدات أو الأدوات التى تتعرض لدرجات الحرارة المنخفضة، مـثل أجهزة التكييف وغيرها، ولكن وجد أن وجود القصدير على هيئة صفائح رقيقـة، أو على هيئة طبقة رقيقة فوق سطح فلز آخر، لا يحدث له هذا التحول ولا يتعرض لهذا الوباء.

الزنك

الزنك فلز أبيض وزنه الذرى ٦٥,٣٧، وعـدده الذرى ٣٠، وينصهـر عند ٤١٩,٥°، ويغلى عند ٩٠٧° سلزيوس، وهو أخف من الحـديد حيث تبلغ كـثافـته ٧,١.

وأهم خامات الزنك هو «البلند» أو كبريتيد الزنك [Zn S]، وهو يوجد فى بعض مناطق بريطانيا وبلجيكا وأستراليا. وهناك خامات أخرى للزنك، ولكنها أقل أهميـة، مثل «الكـالامين» «Calamine» وهى كـــربونات الـزنك [Zn CO3]، و«الزنكايت» «Zencite» وهو أكسيد الزنك [Zn O].

ويستخلص فلز الزنك من خاماته مثل الكبريتيد أو الكربونات، بتحويلها إلى الأكسيد أولا، ثم اختزالها بواسطة الفحم.

وتتم العمليـة بتحمـيص الخامة فى أفران خـاصة فى وجود تيـار من الهواء ولكن يجب التحكم فى كميـة الهواء وفى درجة الحرارة حتى لا يتأكسـد الكبريتيد إلى كبريتات، ويتصـاعد فى هذه العملية قدر كبير من غـاز ثانى أكسيد الكبريت، ولهذا يستخدم هذا الغاز عادة فى صنع حمض الكبريتيك.

وتعرض الخـامة التى تتكون بعد ذلك من أكسـيد الزنك إلى عمليـة اختزال وتقطيـر. ويلاحظ أن طريقة استخـلاص الزنك من خـاماته تخـتلف عن كل من الرصاص والنحـاس، فلا يستـخدم فيـها الفرن اللافح أو الفـرن العاكس، ولكن يخلط ناتج التحمـيص مع نصف وزنه تقريبا من فحم الكوك أو فـحم الإنثراسيت ومعه قدر صغير من الملح، ثم يسخن الخليط فى معوجات من الطوب الحرارى.

ويختزل الأكسيد فى هذه العملية بواسطة الفـحم، ويتصاعد غاز أول أكسيد الكربون من فوهة المكثفات على هيئة لهب أصفـر نتيجة لاحتوائه على بعض بخار الملح، ثم يتغـير لون الأبخرة المتصـاعدة بعد ذلك إلى اللون الأخضـر دليلا على تصاعد أبخرة الزنك.

وتتكثف هذه الأبخرة فى مكثفات خاصة، يتم التحكم فى طولها وفى درجة التبـريد بها بحيث تسـمح بتحول أبخـرة الزنك إلى سائل ولا تسمح بتـبريد هذه

الأبخرة إلى مـادة جامدة، لأن الزنك عنـدما يتحـول إلى مادة جامـدة يكون عادة على هيئة خبيبات أو تراب يصعب تحويلها إلى فلز إلا بعد إعادة تقطيرها.

وعادة ما يحـتوى الفرن على عدد كـبير من المعوجـات قد يزيد على ١٥٠ معوجة أو أكثر. ويحتاج بدء التفاعل إلى انقضاء نحو ساعتين من بداية التسخين، وتحتاج العملية الكاملة إلى نحو ٢٤ سـاعة، وتصل درجة حرارة التقطير إلى نحو ١٤٠٠ْ سلزيوس.

ويصب الزنك السائـل فى أوعية من الحـديد، أو فى قوالب، وتصل كمـية الزنك المسـتخلصة بـهذه العملـية إلى نحو ٧٥٪، وتـصل درجة نقاوته إلـى نحو ٩٨٪.

تنقية الزنك :

يحتوى الزنك الناتج على بعض الشوائب مثل الرصاص والكادميوم والحديد والزرنيخ، وقليـل من بعض الفلزات الأخـرى مـثل الكوبلـت والنيكل والفـضـة والنحاس.

ولا يمكن تنقـية الزنك بإعـادة تقطيره لأن الكادمـيوم والرصـاص والزرنيخ تتطاير مع بخار الزنك المتصاعد، ويمكن تسخـين الزنك فى فرن خاص تضبط فيه درجة الحرارة عند حـد يسمح بالإسالة فقط، فينفصل الرصـاص الذى ينصهر أولا ويتجـمع فى حفـرة خاصة بأرضية الفـرن، ثم تفصـل طبـقة الزنك المنصـهر التى لا تحتوى بعد ذلك إلا على ١٪ من الرصاص.

وهناك طريقة أخـرى لاستخلاص الزنك تحمص فـيها الخامة بطـريقة تسمح بتحـول الكبريتـيد إلى كـبريتات، ثـم تعامل بعد ذلك بـحمض الكبريتـيك ويتم التخلص من الفلزات مثل الكوبلت والكادميـوم والنيكل والنحاس والفضة بتلامس المحلول مع تراب الزنك ثم يمرر فى المحلول تيار كهربائى بين كاثود من الألومنيوم وأنود من الرصـاص. والزنـك الناتج من هذه الطريقـة تصـل درجـة نقـاوته إلى ٩٩,٥٪.

ويجب التـخلص تمامـا من آثار كل من النيكل والكوبلت، لأن وجـود آثار ضئيلة من كل منهما يمنع تكوين طبقة متجانسة من الزنك على الكاثود.

والزنك فلز قصيف فى درجات الحرارة العادية، ولكنه يصبح قابلا للسحب عند ١٢٠ْ سلزيوس، ويمكن تحويله إلى صفائح، ثم يصبح هشا مرة أخرى عند ٢٠٠ْ سلزيوس، ويمكن دقه إلى مسحوق.

ويدخل الزنك فى تكوين عديد من السبائك الهامة كما تستخدم بعض أملاحه فى عديد من الأغراض فيستعمل أكسيد الزنك فى صنع الطلاء تحت اسم أبيض الزنك، كما يستخدم خليط من كبريتيد الزنك وكبريتات الباريوم فى صنع الطلاء الأبيض تحت اسم ليتوبون «Lithopne».

كذلك يستخدم كلوريد الزنك فى تنظيف سطوح الفلزات قبل لحامها كما يستعمل مادة كاوية وفى حفظ الأخشاب، ويستعمل كلوريد الزنك اللامائى فى التفاعلات الكيميائية كمادة ماصة للماء.

ويستخدم خليط من أكسيد الزنك مع حمض الفوسفوريك ومواد أخرى فى عمليات الحشو المؤقت للأسنان، كما تستخدم كبريتات الزنك فى الطب وفى حفظ الجلود والأخشاب.

ويستعمل الفلز نفسه فى تكسية الحديد فى عملية تعرف باسم الجلفنة وفيها تغمس صفائح الحديد فى الزنك المصهور فتتكون على سطحها طبقة رقيقة من الزنك تمنع تأكسد الحديد.

استخلاص الفلزات من خاماتها
بالتحميص فى الهواء

النحاس

النحاس فلـز أحمر اللون، لامع السطـح، وزنه الذرى ٦٣، وعدده الذرى ٢٩، وينصهر عند ١٠٨٣° سلزيوس.

ويندر أن يوجد النحـاس حرا فى الطبيعة، ولكنه يـوجد فى أغلب الأحوال متحـدا مع غيـره من العناصر علـى هيئـة أكاسـيد، أو على هيـئة كـربونات أو كبريتيدات.

وقد عرف الإنسان النحـاس منذ زمن طويل، أى منذ نحو ٦٠٠٠ عام على وجه التـقريب، وربما كـان أيضا قبل ذلك، واسـتخدمـه فى صنع بعض أدواته. كذلك صنع منه الإنسان، فى مرحلة ما، سبيكة مع القصدير عرفت باسم البرونز، وصنع منها أغلب مـا يحتاجه من أدوات حـتى أن ذلك العصر عرف باسـم عصر البرونز.

وأهم خـامـات النحـاس هى الأكـاسيـد مـثل «الملاكـيت» «Malachite»، و«الأوريت» «Aurite»، و«الكوبريت» «Cuprite»، و«الأتاكاميت» «Atachamite»، و«البروكانتيت» «Brochantite».

كذلك تعد الكبريتيدات من الخامات الهـامة للنحاس، مثل «التشالكوسايت» «Chalcocite»، و«التـشـالكوبـايريت» «Chalcopyrite»، و«الكوفـيـلايت» «Covellite»، و«البورنايت» «Bornite».

وعندما تكون خامة النحاس مكونة من الأكاسيد والكربونات، تطحن الخامة أولا، ثم تحمص بالحرارة حتى تتحـول الكربونات إلى أكسيد، ثم تخلط بعد ذلك

بفحم الكوك، أو بفحم الإنثراسيت، ويخلو كلاهما من المواد المتطايرة، ثم يضاف إليها مادة صاهرة تساعد على التخلص مما بها من طفل وبعض أنواع السليكات، ويصهر الخليط بعد ذلك عند درجة حرارة عالية.

ويمكن تمثيل التفاعلات التى تحدث بالمعادلات الآتية :

$$CuCO_3 , Cu(OH)_2 \longrightarrow 2CuO + CO_2 + H_2O.$$

كربونات النحاس القاعدية — أكسيد النحاس

$$2CuO + C \longrightarrow 2Cu + CO_2.$$

نحاس

وتعتبر خامات النحاس المتكونة من الكبريتيدات أكثرها أهمية وأكثرها انتشارا، ويحتاج استخلاص النحاس منها إلى عملية طويلة، تتم على عدة خطوات، أهمها إزالة ما بالخامة من حديد بواسطة الأكسدة، والصهر مع مادة صاهرة، ثم فصل الفلز عن الكبريت.

وكانت أولى الطرق التى استخدمت لاستخلاص النحاس من خاماته تعرف باسم «طريقة ويلش» «Welsh Process»، وكانت تجرى على عدة خطوات أهمها ما يلى :

أولا - خطوة التحميص :

تستعمل فيها خامة النحاس التى تتكون من الكبريتيد أو من خليط من الكبريتيد والكربونات، وتخلط الخامة مع بعض الكوارتز والسليكات بحيث يحتوى الخليط على نحو ١٥٪ من النحاس، ثم يحمص بعد ذلك عند درجة حرارة عالية لأكسدة كبريتيد الحديد إلى أكسيد الحديد، ولتحويل كربونات النحاس إلى أكسيد النحاس، على حين يتبقى كبريتيد النحاس كما هو.

وكانت عملية التحميص تجرى فى بعض الأحيان بتجميع الخامة على هيئة أكوام فى قمائن خاصة، ثم أجريت بعد ذلك فى أفران عاكسة أو فى أفران دوارة مثل الأفران المستخدمة فى صناعة الأسمنت، ويتصاعد فى عملية التحميص كميات كبيرة من غاز ثانى أكسيد الكبريت. ولهذا فهو لا يطلق فى الهواء، بل يستخدم فى بعض العمليات الأخرى، كما فى عمليات تحضير حمض الكبريتيك.

وإذا كانت خامة النحاس بها بعض أملاح الزرنيخ، فإنها تتحول فى عملية التحميص إلى أكسيد الزرنيخ الذى يتطاير مع الغازات الخارجة من فرن التحميص، ثم يفصل منها بعد ذلك عند تبريدها على هيئة رماد.

ثانيا ـ المرحلة الأولى للصهر :

يتم فى هذه المرحلة صهر الخامة الناتجة من خطوة التحميص بعد خلطها ببعض السليكا والفلورسبار، وتتحد فيها أكاسيد الحديد مع السليكا مكونة خبثا من سليكات الحديد التى تطفو على سطح كبريتيد النحاس المنصهر، ويفصل هذا الخبث بعد ذلك، وهو لا يحتوى عادة على أكثر ٥,٠٪ من النحاس.

وتقع أهمية هذه الخطوة فى تخليص خامة النحاس مما بها من حديد، ويفصل كبريتيد النحاس المنصهر من فتحة خاصة فى قاع فرن الصهر، ويصب فى بودقة كبيرة من الحديد بها بعض الماء، فيتحول إلى مخردق أو إلى حبيبات متفاوتة الأحجام والأشكال.

وتعرف هذه الحبيبات باسم «الفلز الخشن» «Coarse Metal» وهى تتكون من نحو ٣٠ ـ ٣٤٪ من النحاس، ونحو ٢٣٪ من الكبريت، بالإضافة إلى احتوائها على كميات متفاوتة من الحديد والزرنيخ.

ثالثا ـ المرحلة الثانية للصهر :

تعالج فى هذه المرحلة حبيبات الفلز الخشن كما فى المرحلة الأولى للصهر، وهى تؤدى إلى تكوين كبريتيد نحاس أكثر نقاوة من الكبريتيد المنفصل فى المرحلة الأولى للصهر، وهو يحتوى فى هذه الحالة على نحو ٧٠ ـ ٨٠٪ من النحاس، ونحو ١٥ ـ ٢٠٪ من الكبريت، ويطلق عليه مجازا اسم «الفلز الجيد» «Fine Metal».

ويضاف الخبث الناتج من هذه المرحلة إلى دفعة جديدة من الخامة الناتجة من خطوة التحميص، ويعالجان معا فى المرحلة الأولى للصهر.

رابعا ـ تحميص الفلز :

تحمص الخامة الناتجة من المرحلة الثانية للصهر فى فرن عاكس فى وجود تيار من الهواء حتى يتأكسد نصف الكبريتيد إلى أكسيد، ثم يقفل تيار الهواء وترفع

درجة حرارة الفرن، فيتفاعل أكسيد النحاس مع ما تبقى من كبريتيد النحاس مكونا فلز النحاس، ويتصاعد فى هذا التفاعل غاز ثانى أكسيد الكبريت.

ويصب النحاس المنصهر فى قوالب من الرمل ذات حجم محدد، وغالبا ما يتصاعد من النحاس المنصهر قبل أن يجمد تماما قليل من غاز ثانى أكسيد الكبريت الذائب فيه، ويؤدى خروج الغاز على هيئة فقاعات فى ظهور فلز النحاس المتجمد، وبه بعض الثقوب، وكأن سطحه به بعض البثور ولذلك فهو يعرف باسم «نحاس البثور» «Blister Copper».

ويحتوى هذا النحاس على نحو ٢ ـ ٣٪ من بعض الشوائب مثل الحديد والزرنيخ، أما الخبث الناتج فى هذه العملية وهو يحتوى على قدر ما من النحاس، فيعاد للاستخدام مرة أخرى فى المرحلة الثانية للصهر.

خامسا ـ مرحلة التنقية :

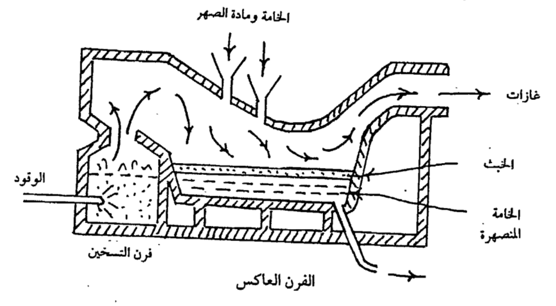
تستعمل فى هذه العملية كميات كبيرة من نحاس البثور قد تصل أحيانا إلى عشرة أطنان فى الدفعة الواحدة، وهى تصهر ثم تعرض لتيار من الهواء لأكسدة ما تبقى من كبريت فى النحاس، كما يتأكسد الزرنيخ بأكسجين الهواء إلى أكسيد الزرنيخ الذى يتطاير مع الهواء الخارج من فرن الصهر.

أما الشوائب الأخرى التى قد توجد بالنحاس، مثل الحديد والقصدير والرصاص، فهى تتحول كذلك إلى أكاسيد فى هذه العملية، ولكن أكاسيدها غير متطايرة، وتظهر على هيئة خبث يحتوى على بعض أكاسيد النحاس، ويطفو هذا الخبث على سطح الفلز المنصهر، وعادة ما يفصل هذا الخبث ويعاد استخدامه فى المرحلة الثانية للصهر.

ويحتوى فلز النحاس الناتج من هذه المرحلة على بعض أكسيد النحاسوز [Cu2 O]، الذى يجعل الفلز قصيفا، ويمكن إزالة هذا الأكسيد بإضافة قدر محسوب من فحم الأنثراسيت إلى فلز النحاس المنصهر وتقليبه جيدا مدة من الزمن، فيتحول الأكسيد إلى نحاس بعد اختزاله بالفحم، ويتأكسد الفحم إلى غاز ثانى أكسيد الكربون الذى يتصاعد إلى الهواء.

وقد استبدلت طريقة ويلش فيما بعد بطريقة الفرن اللافح، ويتكون هذا الفرن كما فى صناعة الحديد، من برج مرتفع قد يصل ارتفاعه إلى نحو ثلاثة عشر مترا.

ولهذه الطريقة بعض العيوب، منها اختلاط خامة النحاس بالوقود، ولهذا تستخدم حاليا طريقة الفرن العاكس «Reverberatory Furnace» حيث يتم صهر الخامة فيها بواسطة الغازات الساخنة المنعكسة من سقف الفرن.



الفرن العاكس

ويستخدم الفرن العاكس عادة فى حالة خامات النحاس التى سبق تركيزها والتى تقل بها عادة نسبة الشوائب، وتوضع هذه الخامات على القاع المسطح للفرن بعد خلطها مع مادة الصهر. ويصل طول قاع الفرن أو أرضيته إلى نحو خمسة عشر مترا، كما يصل عرضه إلى نحو ثلاثة أمتار.

ولا يختلط الوقود فى هذه الطريقة بخامة النحاس، ولكن الوقود يحرق فى فرن مجاور، ثم تدفع ألسنة اللهب وغازات الاحتراق الساخنة فى الفرن العاكس، وتنعكس هذه الغازات من سطح الفرن أو من سقفه لتضرب سطح الشحنة الموجودة على أرضيته وتؤدى إلى انصهارها.

ويسحب الخبث الذى يطفو على سطح الكتلة المنصهرة من فتحة خاصة، ثم تسحب الطبقة المنصهرة السفلى من فتحة أخرى، وتنقل إلى محول خاص حيث

يدفع فيها تيار من الهواء تحت ضغط مرتفع، يؤدى إلى أكسدة ما بالشحنة من حديد وكبريت.

والنحاس الناتج من المحول يحتوى على قليل من الشوائب مثل بعض الذهب وبعض الفضة، وهو يعرف كذلك باسم «نحاس البثور»ولا تزيد درجة نقاوته على ٩٩,٥٪، ولكن كثيرا من الصناعات الكيميائية وغيرها تحتاج إلى نحاس عالى النقاوة، وخال من الشوائب بكافة أنواعها، ولا يمكن الحصول على هذا النوع من النحاس إلا بطريقة التحليل الكهربائى.

تنقية النحاس بالتيار الكهربائى :

يحضر النحاس عالى النقاوة بإمرار تيار كهربائى فى محلول كبريتات النحاس بين قطبين من النحاس، ويتكون القطب السالب (الكاثود) من شريحة خفيفة من النحاس النقى، بينما يتكون القطب الموجب (الأنود) من شريحة سميكة من النحاس المراد تنقيته.

ويفضل أن تكون نقاوة نحاس الأنود المراد تنقيته ٩٨٪ على الأقل حتى يمكن الحصول على أفضل النتائج من هذه العملية.

وعند إمرار التيار الكهربائى فى المحلول، يذوب النحاس وبعض ما به من شوائب عند الأنود، وتتحول جميعها إلى كبريتات، ويبدأ النحاس النقى فى الترسب على سطح الكاثود.

وتصلح هذه الطريقة لاسترجاع ما بالنحاس من فلزات نفيسة مثل الذهب والفضة، وقد تصل كمية ما به من ذهب إلى نحو ١٤جراما فى كل طن من النحاس، كما قد تصل كمية الفضة إلى نحو ثلاثة كيلوجرامات فى كل طن من النحاس، وهى كميات كبيرة جدا نظرا للحجم الهائل من النحاس المستخدم فى مختلف الصناعات.

وتتم عملية التحليل الكهربائى فى الصناعة فى أوعية ضخمة يوجد بكل منها عدد كبير من الأقطاب الكهربائية، قد يصل عددها إلى نحو ٦٠٠ قطب فى الوعاء الواحد، وقد تترتب هذه الأقطاب فى وضع متواز تتبادل فيه أقطاب الأنود السميكة من النحاس المراد تنقيته مع أقطاب الكاثود الرقيقة من النحاس النقى.

ولا تحتاج عملية التحليل الكهربائى إلى قوة دافعة كبيرة من الكهرباء، ويكفى لنجاح هذه العملية وجود فارق فى الجهد الكهربائى لا يزيد على ٢,٠ - ٣,٠ فولت، ما دام لا يوجد هناك تغير كيميائى دائم فى الخلية، وألا يتعدى ما يحدث بها من تغيير مجرد انتقال أيونات النحاس من قطب إلى آخر.

ولا يحتاج الأمر إلى استخدام تركيز عال من كبريتات النحاس، بل يكفى استخدام محلول تركيزه نحو ١٥٪ مضافا إليه نحو ٥٪ من حمض الكبريتيك، مع تقليب المحلول من حين لآخر فى أثناء مرور التيار الكهربائى فيه، ضمانا لتجانس تركيزه فى كل مكان فيه.

وعادة ما يتم تحليل المحلول كل مدة من الزمان لتقدير كمية كبريتات الحديدوز التى قد تتكون فى أثناء عملية التحليل الكهربائى، والتى يجب التخلص منها، وكذلك لقياس درجة تركيز المحلول، ويمكن إضافة بعض كبريتات النحاس إلى المحلول للمحافظة على تركيزه إذا لزم الأمر.

كذلك يجب قياس درجة حرارة المحلول من حين لآخر، ويجب ألا ترتفع درجة حرارته على ٤٠° سلزيوس.

وتتكون فى أثناء عملية التحليل الكهربائى بعض الرواسب حول الأنود وهى تنتج من ذوبان ما بالنحاس الخام من فلزات أخرى، وهى عبارة عن كبريتات الرصاص والذهب والفضة بالإضافة إلى بعض الكبريتات القاعدية لكل من القصدير والأنتيمون والبزموت.

وعادة ما تفصل هذه الرواسب لاستغلالها فى الحصول على ما بها من فلزات، وخاصة فلزات الذهب والفضة، وهى تذاب عادة فى حمض الكبريتيك، وتفصل منها الفضة بالترسيب بواسطة النحاس أو الحديد، كما يفصل منها الذهب بأسلوب مماثل.

وتصل كمية الذهب والفضة التى تفصل من هذه الرواسب إلى عدة آلاف من الكيلوجرامات مما يرفع كثيرا من القيمة الاقتصادية لعملية التحليل الكهربائى للنحاس.

والنحـاس فلز قـابل للطرق والسـحب، ولذلك تصنع منه بعض الشـرائح والأنابيب والأسلاك التى تسـتخدم فى كثـير من الأغراض، وتبلغ قوة شـده تسعة أطنان لكل بوصة مربعة، وهى تصل تقريبـا إلى ضعف قوة شد الألومنيوم، ولكن قوة شد الألومنيـوم تصبح أعلى من قوة شد النحاس، عند استـعمال نفس الوزن من كلا الفلزين.

والنحاس فلز متوسط النشاط الكيميائى، وهو يتأكسد فى الهواء الرطب إلى مـادة خضـراء اللون، تعـرف باسم «جنزارة النحـاس» وهى تتكون من كـربونات النحاس القاعدية $[Cu\ CO_3, Cu\ (OH)_2]$. ويفقد النحـاس خاصية التـأكسد فى الهواء عند تكوين سبائك منه مع بعض الفلزات الأخرى.

والنحاس له القدرة على الامـتزاج مع غيره من الفلزات، وهو يكون مـعها مـحاليل جـامـدة. ومن أمثـلة هذه الفلزات البـلاتين والذهب والنيكل والمنجنيـز والبالديوم وغيرها. وتستخدم بعض هذه السبائك فى سك النقود وفى صنع الحلى وبعض أدوات الطهى وغيرها من المشغولات (انظر السبائك).

وتستخدم بعض مركـبات النحاس فى صنع بعض الأدوية، وفى صنع بعض المبيدات وبعض أنواع الطلاء. ويمثل النحـاس عنصرا هاما فى دماء بعض القواقع والقشريات.

الرصاص

الرصــاص فلز رمادى اللون، وزنه الذرى ١٩ ,٢٠٧، وعــدده الذرى ٨٢، ينصهر عند ٣٢٧,٤°، ويغلى عند ١٦٢٠° سلزيوس.

وقد يوجد الرصاص أحيانا منفردا فى الطبـيعة، ولكنه يوجد عادة على هيئة بعض مــركباتــه، وأهم خامات الــرصاص هو كبـريتيـد الرصاص المعــروف باسم «جالينا» «Galena»، ويوجـد فى بعض الأحيـان فى عروق الكالسـايت، والمرو، والفلورسبار، والباريتا.

وهناك خامـات أخرى للرصــاص، ولكنها ذات قـيمـة ثانوية، مثل مـعدن «السيروسايت» «Cerussite» ويتكون من كربونات الرصاص، ومعدن «الأنجليزايت» «Anglesite» الذى يتكون من كبريتات الرصاص.

وقد عرف الرصاص من أيام الرومان، وصنعوا منه أنابيب لنقل المياه وخاصة فى بعض مناطق إنجلترا وأسبانـيا، وقد اكتشفت حديثا رواسب ضـخمة للرصاص فى أستراليا.

ولفلز الرصاص فوائد متـعددة، فهو يدخل فى صنع كثيـر من السبائك مثل البـرونز والصُـفَـر وسبـيكة اللحـام، وبعض السـبـائك ذات درجـات الانصهـار المنخفضة، كما يستخـدم فى صنع سبائك الطباعة وصنع الأنابيب وبعض الشرائح التى تستخدم فى تكسية السطوح وفى الحماية من الإشعاعات.

وتدخل مركـبات الرصــاص فى كثـير من الصناعـات مثل صناعـة الزجاج والمطاط وبعض صناعات النسيج وفى صناعة الأصباغ وأنواع من الطلاء وفى صنع ألواح البطاريات السائلة والذخائر، والمبيدات، كما تضاف بعض مركباته مثل رابع إيثيل الرصاص إلى جازولين السيارات لرفع رقمه الأوكتانى.

والرصاص ومركباته شديدة السمية وهى تؤثر على الجهاز الهضمى، وكذلك على الجهاز العصبى المركزى.

ويحضــر الرصاص بصهر الجـالينا فى فرن عاكس فى وجود تيــار من الهواء فتتأكسد الخامة من الكبريتيد إلى كبريتات الرصاص، كما يتأكسد جزء من الكبريتيد إلى أكسيد الرصاص.

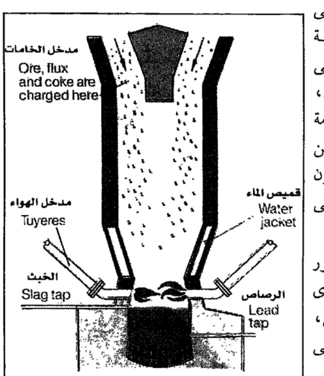
$$2\,PbS + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,PbO + 2\,SO_2.$$

$$PbS + 2\,O_2 \longrightarrow PbSO_4$$

وعند قطع تيار الهواء ورفع درجــة الحرارة يتفاعل أكسيــد الرصاص وكذلك كبريتات الرصاص مع ما تبقى من الكبــريتيد لتكوين فلز الرصاص مع تصاعد غاز ثانى أكسيد الكبريت.

$$2\,PbO + PbS \longrightarrow 3\,Pb + SO_2$$

$$PbSO_4 + PbS \longrightarrow 2\,Pb + 2SO_2$$



ويستــخدم الفرن المفــتوح فى صــهــر خــامــة الرصـــاص عــاليــة الجــودة، والتى لا تحـتوى إلا على قدر صــغير مــن الفلزات الأخرى، وقد يــتطلب الأمر تحـميص الخــامة أولا فى الهـــواء للتـــخـلص من الكبريت، ثم تحميصها مع الكربون فى وجود الجير عند احـتوائها على بعض سليكات الرصاص.

ويفصــل الرصاص المصـــهور عن الخبث، وهذا الخبث قد يحتوى على قدر كــبير مــن فلز الرصاص، ولهذا فهو يرسل لإعادة تصنيعه فى الفرن اللافح.

ويتم تحـضيــر الرصاص حــاليــا فى فرن لافح صــغـير مماثل للفــرن اللافح المستخدم فى تحضير الحديد، ويستخدم فيه فحم الكوك وتيار مــن الهواء الساخن.

ولا يعالج الفـرن اللافح الخبث فقط، ولكنه يـستعمل كـذلك لمعالجة الخـامة ذات التركيز الضعيف، أو الخامة التى تحتوى على شوائب فلزية كثيرة.

ويتكون الفرن اللافـح من عمود طويل، تحـاط منطقة الصهـر فيه بقـميص للتبريد بواسطة الماء، وتوجـد بقاعه بودقة داخلية لاحتواء فـلز الرصاص المنصهر. ويشحن الفرن من قمته بخليط من الخـامة ومادة الصهر وفحم الكوك، ويؤدى تيار الهواء الســاخن الذى يدفع من قاع الفـرن، إلى اشتعـال الفحم وصهـر الرصاص الذى يتجمع فى البودقة الداخلية ويسحب منها كل فترة.

ويطفو الخبث على سطح الرصاص المنصهـر، مكونا طبقة عليا، وقد تتكون طبقة وسطى بين طبقتى الخبث والرصاص المنصهر، تحتوى على خليط من كبريتيد الذهب، والفضة، والرصاص، والنحاس.

كذلك قد تتكون طبقة أخرى عند احـتواء خامة الرصاص على نسبة لا بأس بها من الزرنيخ أو الأنتيمون، وتتكون هذه الطبقة أسـفل طبقة الكبريتيدات، وفوق طبقة الرصاص المنصهر.

ويحـتـوى الرصـاص الخـام الناتج على بعض الشـوائب، مـثل الفـضـة، والأنتيمون، والحديد، والبزموت، والزرنيخ، والنحاس، والزنك، وهذه الشوائب تجعل الرصاص صلبا وقصيفا.

ويمكن التخلص من بعض هـذه الشوائب مثل الزرنيخ والأنتيـمون والزنك بتسخين الرصاص المنصهر فى الهواء، وذلك لأنهـا سريعة التأكسد وتكون أكاسيد متطايرة، ولذلك ينقل الرصاص إلى فـرن خاص يعرف باسم «Drossing Kettle» لتخليـصه من هذه الشـوائب، ثم يحول بعد ذلك إلى تماسـيح بصبـه فى قوالب خاصة.

وعـادة ما يحـتوى الرصـاص الناتج على قـدر من فلز الفضـة، ولا يمكن التخلص منه، بل يجب استرجاع الفضة من الرصاص بطريقة خاصة كما يلى :

فصل الفضة من الرصاص:

لا تستخدم طرق فصل الفضة من الرصاص إلا عندما يحتوى طن الرصاص على نحو ٦٠ جراما من الفضة على الأقل، وإلا كانت هذه الطرق غير اقتصادية.

وتعرف إحدى هذه الطرق باسم طريقة «باتنسون» «Pattinson»، وهى تعتمد على أن الرصاص المنصهر عندما يبرد تدريجيا، تنفصل منه أولا بلورات من الرصاص النقى تاركا ما به من شوائب فى الطبقة المنصهرة.

وعند فصل بلورات الرصاص يزداد تركيز الفضة فى الطبقة المنصهرة، ولكن هذه الطريقة لا تصلح لفصل الفضة من الرصاص إلا بعد تكرارها مرات ومرات، مما يجعلها غير اقتصادية.

وهناك طريقة أخرى تعرف باسم طريقة «باركس» «Parkes»، وهى تعتمد على أنه عند صهر الزنك والرصاص معا، يتكون منهما طبقتان تطفو إحداهما فوق الأخرى. وتتكون الطبقة العليا من الزنك بنسبة ٩٨,٨٦٪، ومن قليل من الرصاص لا تزيد نسبته على ١,١٤٪، وتحتوى هذه الطبقة على أغلب الفضة الموجودة أصلا بالرصاص.

ويكفى فى هذه الطريقة استعمال قدر صغير من الزنك يصل إلى نحو ١٪ بالنسبة للرصاص، وذلك لأن الزنك يكون مع الفضة مركبا كيمائيا صيغته [Ag Zn]، ويتميز هذا المركب بأن درجة انصهاره أعلى من درجة انصهار الزنك، ولهذا فهو ينفصل على هيئة بلورات تطفو على سطح الفلز المنصهر، ويمكن فصلها.

وتفصل الفضة من هذا المركب بواسطة التقطير، كما يفصل الزنك المتبقى فى الرصاص بأكسدته بالبخار، ويباع أكسيد الزنك الناتج تحت اسم أبيض الزنك.

ورغم أن فلز الرصاص لدن إلى حد ما، إلا أنه يمكن زيادة صلابته بإضافة الزرنيخ أو فلز الكالسيوم إليه كما فى صناعة الخرطوش.

ولبعض أملاح الرصاص أهمية خاصة فى الصناعة، فتستخدم نترات الرصاص بدلا من الأمونيوم فى صنع المفرقعات، وتستخدم خلات الرصاص (أسيتات الرصاص) فى الطب وفى عمليات الصباغة، أما كرومات الرصاص القاعدية، وتعرف باسم أحمر الكروم، فتستخدم فى صنع الطلاء، كما تستخدم كربونات الرصاص القاعدية وتعرف باسم أبيض الرصاص فى صناعة أنواع من الطلاء الأبيض. وقد استعملت سليكات الرصاص فى تزجيج الفخار عند حرقه فى درجة حرارة عالية.

استخلاص الفلزات من خاماتها

بالتحليل الكهربائى

الألومنيوم

الألومنيوم فلز أبيض له لمعان الفضة، وزنه الذرى ٢٦,٩٨، وعدده الذرى ١٣، وهو ينصهر عند ٦٥٩,٧° سلزيوس، ويغلى عند ٢٤٥٠° سلزيوس.

ويعد الألومنيوم ثالث عنصر انتشارا فى قشرة الأرض بعد كل من الأكسجين والسليكون، وتصل نسبته فيها إلى نحو ٨٪ على وجه التقريب.

ولا يوجد الألومنيوم حرا فى الطبيعة، ولكنه يوجد متحدا مع السليكا على هيئة ألومينوسليكات كما فى «الفلسبار» «Felspar»، مثل فلسبار البوتاسيوم [$KAl Si_3 O_8$]، وفى أنواع المايكا مثل «المسكوفيت» «Muscovite» [$KH_2 (Al Si O_4)_3$]، وفى «الكاولينيت» «Kaolinite» [$H_4 Al_2 Si_2 O_9$].

وأهم خامات الألومنيوم هو الأكسيد الذى عرف باسم البوكسيت «Bauxite» [$Al_2 O_3$] لأنه اكتشف لأول مرة عام ١٨٣٠ فى منطقة بوكس بجنوب فرنسا على هيئة رواسب ضخمة.

وقد كانت هناك محاولات قديمة لتحضير فلز الألومنيوم، منها محاولة «سير همفرى دافى» العالم البريطانى الذى حاول عام ١٨٠٧ الحصول على الفلز بالتحليل الكهربائى للألومينا «أكسيد الألومنيوم» ولكن محاولاته لم تكلل بالنجاح، ويعتقد أنه أول من أطلق على هذا الفلز اسم الألومنيوم.

وفى عام ١٨٢٥ تمكن العالم الدنمركى «أورستد» «» أن يحول الألومينا إلى ملح الكلوريد، وكان بذلك أول من حضر كلوريد الألومنيوم [$Al Cl_3$]، وحاول أن يختزل هذا الملح بفلز البوتاسيوم حيث يتكون كلوريد البوتاسيوم وينفصل الألومنيوم، ويقال أنه نجح فى ذلك مرة واحدة فقط.

وقد نجح فى ذلك العالم الألمانى «فوهلر» «Wohler» عام ١٨٢٧ وتمكن من الحصول على مسحوق رمادى، يعتقد أنه فلز الألومنيوم.

ولم تعرف الخواص الكيميائية والفيزيائية للألومنيوم إلا عام ١٨٤٥ عندما أدخل الكيميائى الفرنسى «هنرى ديفل» تحسينا على طريقة فوهلر حيث استخدم فلز الصوديوم بدلا من فلز البوتاسيوم لاختزال الكلوريد المزدوج [Na Al Cl4] المعروف بكلوريد الصوديوم والألومنيوم.

وقد عرض الألومنيوم لأول مرة عام ١٨٥٥ فى المعرض العالمى بباريس على شكل قطع تزن كل منها نحو كيلوجرام، وكان غالى الثمن ويعد فلزا ثمينا ويمتاز بخفة غير عادية فى الوزن.

وقد كانت هناك عدة محاولات لاختزال أكسيد الألومنيوم بواسطة الكربون كما فى طريقة الفرن اللافح لصناعة الحديد، ولكن هذه الطريقة لم تنجح لارتفاع درجة حرارة انصهار الأكسيد، كذلك لم تنجح طريقة التحليل الكهربائى فى فصل الأكسجين عن الفلز.

وقد نجح بعد ذلك طالبان حديثا السن فى حل مشكلة استخلاص الألومنيوم من أكسيده، وهما «بول هيرول» من فرنسا، و«شارل هول» من الولايات المتحدة، وفعلا ذلك فى نفس الوقت تقريبا، فقد اكتشفا أن خلط الألومينا مع الكرايوليت «Cryolite» يخفض من درجة انصهار الألومينا من نحو ٢٠٠٠ سلزيوس إلى نحو ١٠٠٠ سلزيوس على وجه التقريب.

وقد عرفت هذه الطريقة فيما بعد بطريقة «هول - هيرول» «Hall - Herault» وهى الطريقة التى سجلت عام ١٨٨٦، وما زال العمل مستمرا بها حتى الآن مع بعض التعديلات الطفيفة.

وتتلخص الطريقة المستخدمة حاليا فى إجراء عملية التحليل الكهربائى فى وعاء من الحديد مبطن ببطانة من الكربون تعمل عمل القطب السالب «الكاثود»، ويتدلى فى قلب هذا الوعاء عدة أقطاب موجبة تعمل عمل الأنود، وتتكون هذه الأقطاب كذلك من الكربون.

ويوضع فى هذا الجهاز أولا الكرايوليت، وهو فلوريد مزدوج من الصوديوم والألومنيوم [Na3 Al F6] ثم يمرر التيار الكهربائى لصهر الكرايوليت الذى يستخدم كمحلول للبوكسيت، ثم يضاف بعد ذلك مزيج من كلوريد الصوديوم والبوكسيت.

وتكفى الحرارة الناتجة من مرور التيار الكهربائى عند قوة دافعة لا تزيد على ٥ ـ ٧ فولت، للاحتفاظ بكتلة التفاعل فى حالة انصهار، وينفصل الألومنيوم ويسقط إلى قاع الجهاز حيث يمكن سحبه كل فترة وصبه فى قوالب، مع إضافة مزيد من الألومينا كل مدة محسوبة، لتعويض ما يفقد منها بالتحليل.

ويفضل استعمال كرايوليت نقى فى هذه العملية، بحيث يكون خاليا من الحديد ومن السليكا حتى لا تنتقل الشوائب إلى فلز الألومنيوم الناتج، وقد يحضر الكرايوليت صناعيا خصيصا لاستعماله فى هذا الغرض.

كذلك يجب تنقية الألومينا «البوكسيت» قبل استعمالها، ويتم ذلك عادة بإذابة البوكسيت فى هدروكسيد الصوديوم حيث يكون أكسيد الألومنيوم معها ألومينات الصوديوم الذائبة فى الماء، على حين تتبقى أكاسيد الحديد وغيرها من الشوائب على هيئة راسب يمكن فصله.

ويمكن ترسيب الألومينا فى حالة نقية من هذا المحلول بإمرار غاز ثانى أكسيد الكربون فيه لتكوين كربونات الألومنيوم التى تتحلل مائيا إلى هدروكسيد الألومنيوم.

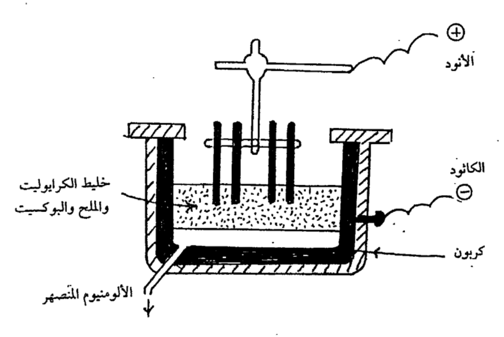
ويفضل عادة ترك محلول ألومينات الصوديوم المركز جانبا حيث تتحول الألومينات إلى ألومينا، على حين يتبقى فى المحلول هدروكسيد الصوديوم الذى يمكن إعادة استخدامه مما يحسن اقتصاديات هذه الطريقة.

ويلاحظ أن بعض الكرايوليت يتحلل عند إمرار التيار الكهربائى ويتصاعد غاز الفلور عند الأنود، ويتفاعل مع الكربون الذى تتكون منه هذه الأقطاب، ويهرب على هيئة رابع فلوريد الكربون، مما يؤثر على صلاحية عملية التحليل الكهربائى.

وهذا هو السبب فى إضافة بعض كلوريد الصوديوم إلى خليط التفاعل، لأن غـاز الفلور بدلا من تصـاعده عـند أقطاب الأنود، يحل مـحل ذرات الكلور فى الملح، ويظل بذلك فى وسط التفاعل.

ويلاحظ كذلك أن الأكسـجين يتصاعد عند أقطـاب الأنود التى تتحول إلى ثانى أكسـيد الكربون، وبذلك تستهلـك هذه الأقطاب ويجب استبدالهـا من حين لآخر.

وتحتاج عملية التحليل الكهربائى إلى مصدر رخيص للكهرباء حيث إن إنتاج كيلوجرام واحد من الألومنيوم يحتاج إلى نحو ٢٥ كيلووات من الكهرباء، ولذلك تقام مصانع الألومنيوم بجوار الخزانات ومحطات الكهرباء، كما فى جمهورية مصر العربية حيث يستفاد من كهرباء السد العالى فى إدارة مصنع الألومنيوم.



تحضير الألومنيوم بالتحليل الكهربائى

ويستخدم أكسيد الألومنيـوم المحتوى على شوائب من أكاسيد بعض الفلزات الأخرى، فى صنع الحلى مثل السفير «Saphire» الأزرق أو الياقوت الأحمر، أما الأنواع غير الجـيدة من الأكسيد فتـستخدم فى عمليـات الصنفرة باسم «كورندوم» «Corundom».

ويستعمل هدروكسيد الألومنيوم الجيلاتينى فى الطب، على حين تستعمل الشب «Alum» فى الصباغة وفى تنقية المياه.

ويتكون الطفل من سليكات الألومنيوم المهدرتة، وعند تسخينه إلى نحو ٩٠٠° سلزيوس تنصهر بعض مكوناته ويتماسك متحولا إلى مادة جامدة كالحجر يطلق عليها الفخار، وعند تسخينه إلى درجات حرارة أعلى من ذلك يصبح زجاجيا فى مظهره.

أما أنواع الطفل الخالية من الحديد مثل الكاولين فهى تعرف باسم طفل الصينى «China clay»، وهى تستخدم فى صنع البورسلين بصهرها مع الكوارتز ومادة صهر «Fritt» تتكون من الفلسبار وتحتوى على الجير والبوتاسا.

كذلك تستخدم سليكات الألومنيوم الخالية من أكاسيد المغنسيوم والكالسيوم فى صنع الطوب الحرارى لتبطين الأفران، وهى تعطى ما يعرف بالألترامارين زرقاء اللون عند تسخينها مع كربونات وكبريتات الصوديوم والفحم والكبريت.

المغنسيوم

المغنسيوم فلز أبيض لامع، وزنه الذرى ٢٤,٣٠٥، وعدده الذرى ١٢، وهو ينصهر عند ٦٥١°، ويغلى عند ١١٠٧° سلزيوس.

وقد اكتشف المغنسيوم بواسطة سير همفرى ديفى عام ١٨٠٨، وهو أخف من فلز الألومنيوم إذ يبلغ وزنه النوعى ١,٧٥ على حين يبلغ الوزن النوعى للألومنيوم ٢,٧.

ولا يوجد المغنسيوم حرا فى الطبيعة ولكنه ينتشر فى قشرة الأرض على هيئة بعض أنواع السليكات، كما يوجد فى معدن الدولوميت «Dolomite» وهو عبارة عن كربونات المغنسيوم والكالسيوم [$MgCaC_2O_6$]، كما يوجد على هيئة كربونات فى معدن المغنسيت «Magnisite» [$MgCO_3$].

ولا يمكن تحضير المغنيسيوم باختزال أكسيده بواسطة الفحم، كما فى حالة الحديد، كما لا يمكن اختزاله بواسطة غاز الهدروجين، لأن أكسيده عالى الثبات.

وكان المغنسيوم يصنع من الكارناليت «Carnalite»، وهو عبارة عن كلوريد مزدوج من كل من المغنسيوم والبوتاسيوم [$K\,Mg\,Cl_3$]، وذلك بصهره مع فلز الصوديوم، ويتكون فى هذا التفاعل كلوريد البوتاسيوم وكلوريد الصوديوم وينفصل فلز المغنسيوم.

$$K\,Mg\,Cl_3 + 2\,Na \longrightarrow K\,Cl + 2\,Na\,Cl + Mg.$$

وقد استبدلت هذه الطريقة فيما بعد بطريقة التحليل الكهربائى فيصهر الكارناليت عند درجة حرارة تقل عن ٧٠٠ْ سلزيوس، وذلك فى وعاء من الحديد يكون هو القطب السالب أى الكاثود، ويكون فيه القطب الموجب أى الأنود من الكربون. .

ويوضع الأنود داخل أسطوانة من البورسلين يجمع فيها غاز الكلور المتصاعد عند الأنود، على حين يرسب فلز المغنسيوم إلى قاع وعاء الحديد.

ويجمع فلز المغنسيوم بعد فصله عن الكارناليت، ويعاد صهره ثم يصب فى قوالب.

كذلك استخدم فى تحضير المغنسيوم خليط من الفلوريدات مثل فلوريد المغنسيوم $Mg\,F_2$ وفلوريد الصوديوم $Na\,F$ ، وعوملت بالتيار الكهربائى بأسلوب مماثل للأسلوب المتبع فى تحضير الألومنيوم.

وهناك طريقة أخرى استعملت فى كندا لتحضير المغنسيوم من الأكسيد، وهى تعرف باسم الطريقة الكهربائية الحرارية «Electrothermal» وهى تتضمن اختزال أكسيد المغنسيوم بالكربون أو الفروسليكون عند درجة حرارة ٢٠٠٠ سلزيوس، فى فرن كهربائى.

$$Mg\,O + C \rightleftharpoons Mg + CO.$$

ويلاحظ أن التفاعل عكسى، ولهذا يتم تبريد نواتج التفاعل سريعا بواسطة رذاذ من الزيت الثقيل منعا لحدوث التفاعل العكسى وإعادة تكوين الأكسيد.

وفلز المغنسيوم الناتج بهذه الطريقة نقى جدا وتصل نسبته إلى نحو ٩٩,٨٪، ولا تستهلك هذه الطريقة إلا عشر القوة الكهربائية اللازمة لتحضير الفلز من مصهور الخامات بطريقة التحليل الكهربائى.

ويحضر المغنسيوم حاليا من مياه البحر التى تحتوى على نحو ١٣, ٪ وهى مصدر لا ينفد من المغنسيوم.

ويحضر المغنسيوم فى هذه الطريقة بترسيبه من مياه البحر على هيئة هدروكسيد بواسطة الجير (أكسيد الكالسيوم الذى يتحول إلى هدروكسيد عند إضافته إلى ماء البحر).

ويرشح هدروكسيد المغنسيوم الناتج، ثم ينقل بعد ذلك إلى وعاء خاص يحتوى على حمض الهدروكلوريك، فيتحول إلى كلوريد المغنسيوم سهل الذوبان فى الماء. وينقل محلول كلوريد المغنسيوم إلى مبخرات خاصة، ويبخر فيها إلى درجة الجفاف تقريبا، ثم يجفف الملح الناتج فى أفران خاصة.

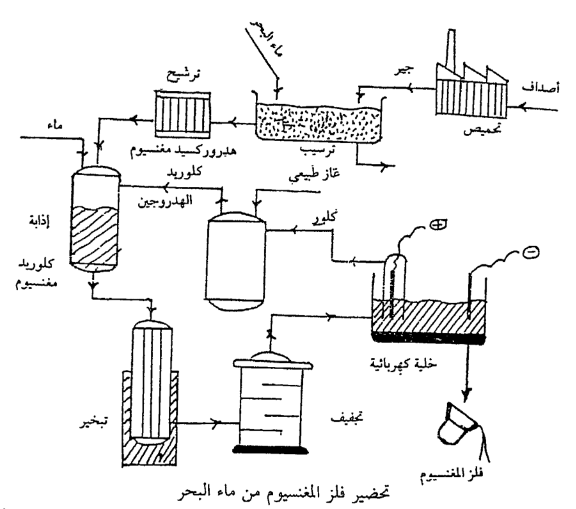
ويتم تحليل كلوريد المغنسيوم فى خلية كهربائية خاصة، حيث يتحلل إلى عناصره فيتجمع المغنسيوم عند الكاثود، ويتصاعد غاز الكلور عند الأنود، ويفصل المغنسيوم الناتج ويصب فى قوالب.

أما غاز الكلور الذى يتصاعد عند الأنود فيجمع بواسطة أنبوبة من البورسلين تحيط بالأنود، ويوجه بعد ذلك إلى وعاء خاص يتم فيه مفاعلته مع غاز الهدروجين لتكوين غاز كلوريد الهدروجين الذى يستعمل فى تكوين الحمض المستخدم فى إذابة هدروكسيد المغنسيوم بعد خطوة الترسيب، مما يحسن من اقتصاديات هذه الطريقة.

ويضاف إلى ذلك أن الجير المستخدم فى عملية الترسيب فى الخطوة الأولى، يحصل عليه بتحميص أصداف البحر فى أفران خاصة، مما يساعد أيضا على خفض تكاليف نقل الخامات، حيث إن العملية الصناعية بأكملها تتم بجوار البحر وفى مكان واحد.

ويشتعل المغنسيوم فى الهواء بضوء مبهر، ولهذا يستعمل فى صنع مختلف أنواع الشعلات، كما يستعمل مخلوطا من مسحوق الفلز وكلورات البوتاسيوم مصدرا للضوء فى عمليات التصوير الضوئى.

ويتصف أكسيد المغنسيوم بثباته وهو لا ينصهر إلا عند ٢٨٠٠° سلزيوس ولهذا يستعمل فى بناء الأفران فى عمليات استخلاص الفلزات من خاماتها، كما تصنع منه البوادق وغيرها.



تحضير فلز المغنسيوم من ماء البحر

وللمغنسيوم أملاح هامة مثل كبريتات المغنسيوم وتعرف باسم ملح «إبسوم» وتستعمل كمادة طاردة، كما أن سليكات المغنسيوم هى أهم مكونات حجر الطلق. على حين أن سليكات المغنسيوم والكالسيوم هى أهم مكونات الأسبستوس. ويستعمل كذلك خليط من أكسيد المغنسيوم وكلوريد المغنسيوم الجاف لصنع مادة لاصقة تعرف باسم أسمنت سوريل «Sorel's cement». أما كلوريد المغنسيوم وحده فيستعمل فى عمليات الغزل والنسيج.

الذهب

الذهب فلز أصفر لامع، وزنه الذرى ١٩٦,٩٦٧، وعدده الذرى ٧٩، ينصهر عند ١٠٦٣°، ويغلى عند ٢٧٠٠° سلزيوس.

وقد عرف الذهب منذ زمن قديم، وهو يتميز بمقاومته للتأكسد ولفعل الأحماض، ولهذا استخدم فى صنع بعض العملات وفى صنع أنواع من الحلى، وفى عمليات الطلاء الكهربائى.

والذهب فلز لين، ولهذا لا يصلح وحده لصنع العملات، ولكنه يستخدم فى صنعها مع النحاس أو الفضة، وهو قابل للطرق والسحب، فيمكن طرقه إلى رقائق لا يزيد سمكها على ٠,٠٠٠١ من المليمتر، وهى تستخدم فى تغليف الخشب وبعض الفلزات الأخرى. كذلك يمكن سحبه إلى أسلاك رفيعة جدا، حيث يمكن سحب جرام واحد منه إلى سلك طوله ٣٢٤٠ مترا.

ويغلب أن يوجد الذهب فى الطبيعة فى حالته الحرة، وقد يوجد على هيئة مركب يعرف باسم تلوريد الذهب [Au Te2]، كما قد يوجد فى بعض خامات الفضة والنحاس وغيرها.

ويوجد الذهب عادة فى ثنايا عروق المرو، وعند تفتيت هذه الصخور بالماء يتحول الذهب إلى حبيبات ودقائق صغيرة جدا، ولهذا يوجد عادة الذهب فى رمال الأنهار الضحلة.

ويحتوى الذهب فى أغلب الأحوال على نسبة من فلز الفضة، وتتراوح هذه النسبة بين ٠,٥٪ ونحو ٣٥٪ فى بعض الأحوال، وتعتمد هذه النسبة على المصدر الذى يحصل منه على الذهب.

ويمكن الحصول على الذهب بإحدى الطرق الآتية :

طريقة الغسيل :

تطبق هذه الطريقة عند فصل حبيبات الذهب عن الرمال عند وجودها فى المياه الضحلة للأنهار، وتعتمد هذه الطريقة على الوزن النوعى الكبير لحبيبات الذهب الذى يصل إلى نحو ١٩، أو نحو ١٧، إذا ما احتوت هذه الحبيبات على بعض الفضة بالمقارنة بالوزن النوعى للرمل والحصى الذى لا يزيد على ٢,٧.

ويوضع خليط حبيبات الذهب والرمال وفتات الصخور فى أوان ضحلة، ثم تهز مع الماء فى حركة دائرية فترسب حبيبات الذهب الثقيلة فى قاع الإناء بينما يتم التخلص من الشوائب الأخرى والرمال.

وقد استخدمت هذه الطريقة بواسطة الباحثين عن الذهب فى القرن الماضى فى الولايات المتحدة وغيرها.

طريقة الإلغام :

تعتمد هذه الطريقة على فصل الذهب على هيئة ملغم مع فلز الزئبق.

وتدق الخامة فى هذه الطريقة بعدة مطارق آلية فى صندوق من الحديد مثل الهاون، وتكون إحدى جوانبه على هيئة شبكة دقيقة الفتحات.

ويستمر الدق فى وجود قدر صغير من الماء حتى تتحول الخامة إلى عجينة نصف سائلة تشبه الوحل، وتؤدى ضربات المطارق إلى تناثر أجزاء من هذه العجينة لترتطم بسطح الشبكة الجانبية. وتتحكم هذه الشبكة فى حجم الحبيبات فهى تسمح فقط بمرور الحبيبات الدقيقة وتمنع مرور الحبيبات الكبيرة، التى تعود إلى الهاون مرة أخرى لإعادة دقها.

ويسمح للحبيبات التى مرت من الشبكة بالانسياب على سطح صفائح رقيقة من ملغم النحاس المغطى بطبقة رقيقة من فلز الزئبق، حيث تتحد معه مكونة ملغما.

ويكشط ملغم الذهب كل مدة من فوق هذه الصفائح، ثم يضغط للتخلص من الزيادة من فلز الزئبق، وينقل الملغم إلى بودقة من الحديد يقطر فيها الزئبق الذى يعاد استخدامه من جديد، ويتبقى الذهب على هيئة كتل أسفنجية.

وتنقل هذه الكتل الإسفنجية بعد ذلك إلى بودقة من الجرافيت، ويضاف إليها بعض البوراكس كمادة للصهر، وتسخن إلى درجة حرارة عالية فتتحد مادة الصهر بالشوائب وتطفو على سطح الذهب المنصهر، الذى يسحب بعد ذلك ويصب فى قوالب.

طريقة السيانيد :

تعالج بهذه الطريقة خامات الذهب الخالية من الكبريتيدات، وتسحق فيها الخامة أولا إلى حبيبات دقيقة، ثم تعالج بمحلول مخفف من سيانيد البوتاسيوم، أو سيانيد الصوديوم لا يزيد تركيزه على ١٪، مع إمرار تيار من الهواء فى المحلول

ويتكون بهذه الطريقة أوروسيانيد البوتاسيوم [سيانيد الذهب والبوتاسيوم]، الذى يبقى ذائبا فى الماء.

$$4\,Au + 8\,KCN + O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 4KAu(CN)_2 + K\,OH$$

سيانيد الذهب والبوتاسيوم.

ويمرر محلول سيانيد الذهب والبوتاسيوم فى أوعية خاصة تحتوى فى داخلها على أرفف أو صوانى من الزنك، الذى يتفاعل مع محلول السيانيد ويرسب الذهب فى قاع الإناء، ويفصل الذهب بعد ذلك، ثم يغسل بالماء، ويرشح ويجفف، ثم يصهر ويصب فى قوالب.

ويمكن استبدال شرائح أو صوانى الزنك فى هذه الطريقة باستخدام تراب الزنك الذى يقوم بنفس العمل.

كذلك يمكن ترسيب الذهب من محلول سيانيد الذهب والبوتاسيوم بإمرار تيار كهربائى فى المحلول بين أنود من الحديد، وكاثود من الرصاص. وتتجه أيونات السيانيد ذات الشحنة السالبة إلى الأنود، حيث تتفاعل مع الحديد مكونة أزرق بروسيا، على حين تترسب أيونات الذهب على سطح رصاص الكاثود.

وعند انتهاء العملية يصهر كاثود الرصاص عند درجة حرارة عالية، فيتطاير الرصاص ويتبقى فلز الذهب.

طريقة الكلورة :

تستخدم هذه الطريقة لفصل الذهب عن الكبريتيدات، أو لفصله من مركب الكلوريد، وتحمص الخامة أولا لإزالة الكبريت والزرنيخ، ثم توضع بعد ذلك فى أوعية واسعة مغطى سطحها الداخلى بمادة عازلة (كان القار يستخدم فيما مضى)، ويضاف إليها قدر صغير من الماء، ثم يمرر بها تيار من غاز الكلور، حيث يتحول الذهب إلى كلوريد الذهب، ويرسب منه الذهب بعد ذلك بواسطة كبريتات الحديدوز.

وتحتاج هذه العملية إلى وقت طويل قد يصل إلى نحو ٣٦ ساعة، ويمكن اختصار هذا الوقت بإجراء الكلورة فى أسطوانات مبطنة بالرصاص وتدور حول محورها، وتخلط فيها الخامة بمسحوق قصر الألوان وبحمض مخفف لتكوين غاز الكلور. ويلاحظ أن عملية الكلورة فى هذه الحالة تتم تحت الضغط ولا تستغرق أكثر من ساعتين.

تنقية الذهب :

يحتوى الذهب الناتج من العمليات السابقة على قدر ما من فلز الفضة، قد يصل أحيانا إلى نحو ١٥٪ بالوزن.

ويمكن فصل الفضة عن الذهب بواسطة غاز الكلور، فيصهر الذهب فى بودقة من الطفل مغطى سطحها الداخلى بطبقة من البوراكس، ثم يمرر فيها تيار من غاز الكلور الذى يتحد بالفضة مكونا كلوريد الفضة.

ويطفو كلوريد الفضة على سطح الذهب المنصهر، ويمكن فصله. ومن الملاحظ أن الذهب لا يكون كلوريدا عند هذه الدرجة، لأن كلوريد الذهب ينحل عند ٢٠٠° سلزيوس، ولهذا يتبقى الذهب بحالته الفلزية.

وتصلح هذه الطريقة للتخلص من بعض الفلزات الأخرى التى قد تكون مختلطة بالذهب، مثل البزموت، والزرنيخ، والأنتيمون، فهى تتحول إلى كلوريداتها التى تتطاير عند درجة الحرارة المستخدمة فى صهر الذهب. وتصل نقاوة الذهب المحضر بهذه الطريقة إلى ٩٩,٧٪.

ويمكن فصل الفضة عن الذهب بواسطة الأحماض وخاصة إذا كان بالذهب نسبة عالية من الفضة، فيذاب الخليط فى حمض النتريك حيث تذوب الفضة مكونة نترات الفضة، ويتبقى الذهب بحالته الفلزية.

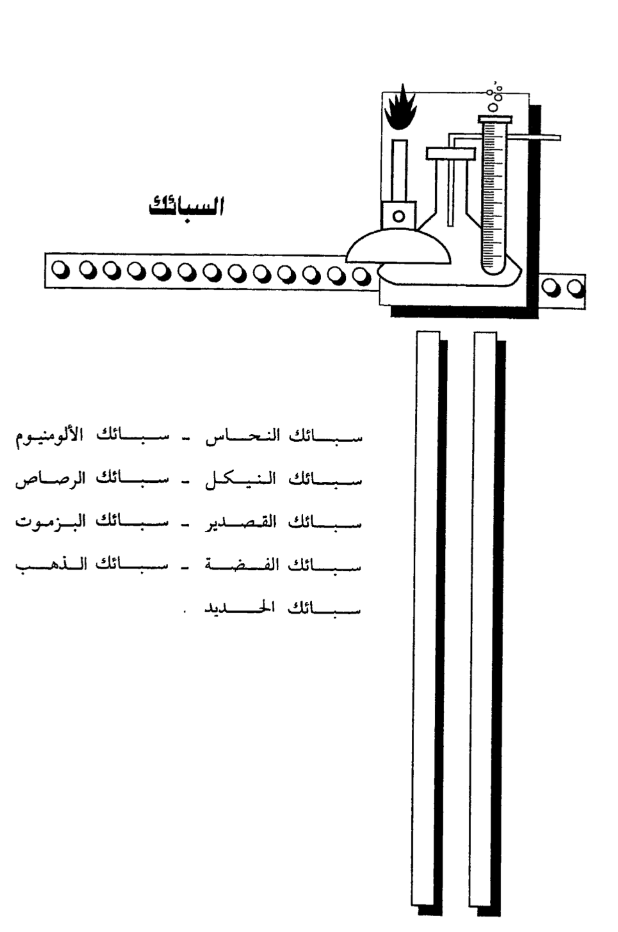
كذلك يمكن تنقية الذهب بالتحليل الكهربائى لمحلول ساخن من كلوريد الذهبيك، ويضاف إلى المحلول قدر صغير من حمض الهدروكلوريك المركز، وقدر صغير آخر من حمض الكبريتيك. وعند إمرار التيار الكهربائى فى المحلول تتكون طبقة من الذهب النقى على سطح الكاثود، على حين تتكون رواسب من كل من كلوريد الفضة وكبريتات الرصاص فى قاع خلية التحليل. وفى حالة احتواء الذهب على قدر ما من البلاتين، فإن البلاتين فى هذه الحالة يبقى فى المحلول.

الذهب الغروى :

يمكن الحصول على الذهب على هيئة غروانى بتسخين محلول مخفف من كلوريد الذهبيك مع الفورمالدهيد وكمية صغيرة من كربونات البوتاسيوم، ويتلون المحلول فى هذه الحالة بلون أحمر زاهٍ وهو لون جسيمات الذهب الغروانية، وهذا المحلول شديد الثبات ولا يتأثر بالحرارة حتى أنه يمكن تركيزه بالغليان.

وإذا أضيف أحد الإلكتروليتات [أحد المواد المتأينة] إلى المحلول الغروانى السابق، تبدأ الجسيمات الغروانية للذهب فى التجمع بشكل ما، ويتحول لون المحلول الغروانى من اللون الأحمر إلى اللون البنفسجى الضارب إلى الزرقة.

كذلك يتحول لون المحلول الغروانى للذهب عند إضافة حمض إليه، من الأحمر إلى الأزرق، ويعود لون المحلول إلى الأحمر مرة أخرى عند إضافة إحدى القلويات إليه، وهو يشبه فى هذا السلوك مجموعة الدلائل المستخدمة فى عمليات المعايرة. ويرجع تغير لون محلول الذهب الغروانى إلى تغير تركيب جسيمات الذهب الغروانية فى كل من الوسط الحمضى والوسط القلوى.



السبائك

سبائك النحاس - سبائك الألومنيوم

سبائك النيكل - سبائك الرصاص

سبائك القصدير - سبائك البزموت

سبائك الفضة - سبائك الذهب

سبائك الحديد .

السبائك

لو أن الأمر اقتصر على استخدام الفلزات المعروفة فقط فى الصناعة، لأصيبت الصناعة بنقص شديد فى الخامات التى تصنع منها الأدوات والمعدات المستخدمة فى الإنتاج الصناعى.

وقد أمكن التغلب على هذه المشكلة بخلط بعض الفلزات الهامة ببعض الفلزات الأخرى، أو ببعض اللافلزات، للحصول على أنواع متعددة من الأنظمة الفلزية التى تعرف باسم السبائك أو الأشابات، واستخدمت هذه السبائك فى تصنيع أنواع مختلفة من المشغولات والمعدات التى استخدمت فى مختلف الأغراض.

والسبائك عبارة عن خليط متجانس أو محلول جامد من فلزين أو أكثر، أو من فلز ولا فلز، يقبلان الذوبان معا عند صهرهما، ولا ينفصلان إلى طبقتين عند تحولهما إلى مادة جامدة.

وتتكون بعض هذه السبائك بصهر فلزين معا بأى نسبة مطلوبة ثم تركهما يتجمدان معا. وقد تتكون بعض هذه السبائك بصهر مجموعة من الفلزات معا، ولكن واحدا من هذه الفلزات يكون هو المكون الرئيسى للسبيكة.

وتتكون السبائك التى من هذا النوع بالنسبة للفلزات التى تتساوى حجوم ذراتها إلى حد كبير، فهى تكون محاليل يذوب بعضها فى البعض الآخر، ومن أمثلتها النحاس والفضة، والذهب والفضة، والحديد والنيكل، والصوديوم والبوتاسيوم.

وقد تتكون السبيكة فى بعض الحالات نتيجة لتكون مركب كيميائى من نوع ما بين فلزين، وعادة ما يحدث ذلك عندما يختلف كل فلز عن الآخر اختلافا كبيرا فى خواصه الكيميائية، ومثال ذلك تلك المركبات التى تتكون بين كل من

النحاس والألومنيوم مثل [Cu3 Al] أو [Cu9 Al4]، ومن الملاحظ أن النسبة بين فلزى النحاس والألومنيوم فى هذين المركبين ليست هى النسبة التى نتوقعها من التكافؤ الكيميائى لكل منهما فى مركباتهما المعتادة.

وهناك نوع آخر من السبائك يعرف باسم «سبائك التداخل» «Intersticial Alloys»، وهى تتكون بتداخل بعض الذرات صغيرة الحجم نسبيا، من الفلز أو اللافلز، فى الفراغات البينية لفلز آخر، ومن أمثلتها كربيد التيتانيوم [TiC] أو كربيد التنجستن [WC].

ويؤدى تكوين السبيكة إلى تغيير الخواص الميكانيكية للفلز، ويعتمد تكوين السبيكة فى بعض الأحيان على درجة الحرارة، ففى حالة الزنك والرصاص يذوب أحدهما فى الآخر، ولكن تتكون من مصهورهما طبقتان عند درجة ٩٣٥ سلزيوس، وكذلك تتكون طبقتان من مصهور الزنك والبزموت فى درجة حرارة أقل من ٨٣٠ْ سلزيوس.

وبصفة عامة، فإن الفلزات ذات درجات الانصهار المنخفضة مثل الرصاص والبزموت والقصدير، لا تختلط بجميع النسب مع الفلزات الأخرى ذات درجات الانصهار الأعلى منها، مثل الكروم والحديد والكوبالت والنيكل وغيرها.

كذلك يمكن لبعض اللافلزات مثل الكربون، والأكسجين، والفوسفور والكبريت، والسليكون، أن تذوب فى الفلز المنصهر، وهى قد تتسبب فى تحسين صفات الفلز الأصلى، أو قد تؤدى إلى خفض صفاته بشكل ظاهر فى بعض الحالات.

وعندما تكون الصلادة والمتانة هى الصفات المطلوبة، يفضل اختيار سبائك تحتوى على مركب كيميائى بين الفلزين، أو بين الفلز واللافلز، ولهذا تستعمل مثل هذه السبائك التى تحتوى على مركب ذائب فى نسيج من الفلز اللدن، فى صنع المحاور وفى صنع كثير من المنتجات الفلزية التجارية الأخرى.

وفيما يلى بعض أنواع السبائك الهامة، وهى تصنف طبقا لنوع الفلز الذى يوجد بنسبة أعلى من غيره فى السبيكة.



سبائك النحاس :

يشترك النحاس مع عدد كبير من الفلزات فى تكوين سبائك متعددة تستخدم فى كثير من الأغراض، ومن بين هذه الفلزات الألومنيوم والرصاص والقصدير والزنك والمنجنيز والنيكل والذهب، وهى كما يلى :

١ ـ برونز الألومنيوم Aluminium Bronze :

تتكون هذه السبيكة من نحو ٩١٪ نحاس، ونحو ٩٪ من الألومنيوم، وهى تتصف بمقاومتها للتآكل خاصة بمياه البحر.

٢ ـ برونز العملة Coinage Bronze :

سبيكة تتكون من ٨٥٪ نحاس، و٤٪ قصدير، ونحو ١٪ زنك، وقد تحتوى على إضافات أخرى أو تتغير نسب هذه الفلزات بها، وهى تستخدم فى صنع العملات صغيرة القيمة.

٣ ـ البرونز اللين Soft Bronze :

يتكون من ٨٥٪ من النحاس، ونحو ٨ ـ ١٢٪ قصدير، وقليل من الزنك.

٤ ـ البرونز الفوسفورى Phosphor Bronze :

تتكون هذه السبيكة من نحو ٨٢٪ نحاس، ونحو ١٢,٥٪ قصدير، ونحو ٤٪ رصاص، ونحو ١,٥٪ فوسفور، وهى تقاوم العوامل الجوية ولا تصدأ.

٥ ـ برونز المنجنيز Manganese Bronze :

سبيكة تحتوى على ٦٠٪ نحاس، و٤٠٪ زنك، ونحو ١٪ منجنيز، و١٪ قصدير وحديد، وهى فى متانة وقوة شد الصلب، ومضادة للتآكل.

٦ ـ سبيكة العملة Coinage Alloy :

تتكون من النحاس بنسبة ٧٥٪، ومن النيكل بنسبة ٢٥٪، وتصنع منها العملة متوسطة القيمة.

٧ ـ المنجانين Manganin :

سبيكة تتكون من ٨٤٪ نحاس، و١٢٪ منجنيز، و٤٪ نيكل.

٨ ـ كونستانتان Constantan :

تتكون هذه السبيكة من نحو ٦٠٪ من النحاس، ونحو ٤٠٪ من النيكل، وهى تستعمل فى صنع صناديق المقاومة، وفى صنع بعض أدوات قياس درجات الحرارة.

٩ ـ الفضة الألمانية German Silver :

تتكون من ٥٧٪ من النحاس، ونحو ٣٦٪ من الزنك، ونحو ٧٪ من النيكل، ولها مظهر فلز الفضة.

١٠ ـ الفلز الأبيض White Metal :

تتكون من نحو ٥٠٪ من النحاس، ونحو ٢٠٪ من الزنك، ونحو ٣٠٪ من النيكل، ولها مظهر فلز الفضة.

١١ ـ الصُّفَر Brass :

سبيكة من نحو ٤٠٪ نحاس، ونحو ٦٠٪ من الزنك، وهى صفراء اللون ولذلك تعرف باسم النحاس الأصفر، وهى تقاوم فعل العوامل الجوية.

١٢ ـ فلز دلتا Delta Metal :

سبيكة تتكون من نحو ٥٥٪ نحاس، ونحو ٤٣,٥٪ من الزنك، ونحو ١٪ من الحديد، ونحو ٠,٤٪ من الرصاص، ونحو ٠,١٪ من الفوسفور، وهى شديدة الصلابة وتقاوم الصدأ، وتصنع منها مراوح محركات السفن وبعض المعدات الأخرى.

١٣ ـ فلز الأجراس Bell Metal :

سبيكة من النحاس الأصفر بها نحو ١٢ ـ ٢٤٪ من القصدير، تتميز بصلابتها وبإصدارها للرنين عند طرقها، وتصنع منها الأجراس الضخمة، وهى تعرف كذلك باسم «البرونز الصلد» «Hard Bronze».

١٤ ـ صُفْر الطلقات Cartridge Brass :

سبيكة من نحو ٧٠٪ نحاس، ونحو ٣٠٪ زنك، لها القدرة على مقاومة التشوه وتحمل الشد.

١٥ ـ الفلز الهولندى Dutch Metal:

سبيكة من نحو ٨٠٪ نحاس، ونحو ٢٠٪ زنك، ولها لون الذهب، ولذلك تصنع منها بعض الحلى رخيصة الثمن.

١٦ ـ فلز مونتز Muntz Metal :

سبيكة تتكون من نحو ٦٠٪ نحاس، ونحو ٤٠٪ زنك، وهى جامدة فى حالتها الباردة، ولكنها تصبح لدنة عند تسخينها، ويمكن ثنيها بالحرارة عند احتوائها على نحو ١٪ من الرصاص، وهى تقاوم التآكل.

١٧ ـ نحاس الصب Cast Brass :

سبيكة تماثل فلز مونتز، ولكنها تتكون من نحو ٦٦٪ من النحاس، ونحو ٣٣٪ من الزنك، تستعمل فى صنع كثير من الأدوات عن طريق الصب.

١٨ ـ صُفر الألومنيوم Aluminium Brass :

سبيكة من النحاس قد تحتوى على ٥٠ ـ ٧٠٪ من النحاس وعلى نحو ٤٨ ـ ٣٠٪ من الزنك، ويضاف إليها نحو ٢٪ من فلز الألومنيوم، مما يجعلها شديدة الصلابة، وتصل قوة شدها إلى نحو ٣٠ طنا على البوصة المربعة، وهى تقارب قوة شد الصلب، وهى لا تفقد مرونتها ولا قابليتها للسحب عند شدها.

١٩ ـ فلز المدافع Gun Metal :

سبيكة من النحاس والقصدير، قد تحتوى على ٨ ـ ١٢٪ من القصدير وتزداد صلابتها كلما زادت بها نسبة القصدير، كما أن زيادة نسبة القصدير بها تقلل كثيرا من قابليتها للسحب، وتصنع منها بعض الأدوات وتروس الآلات.

سبائك الألومنيوم

يكون الألومنيوم سبائك هامة مع بعض الفلزات مثل النحاس والمنجنيز والمغنسيوم، أهمها :

١ ـ الديورالومين Duralumin :

سبيكة تتكون من نحو ٩٥٪ من الألومنيوم، ونحو ٤٪ من النحاس، ونحو ٥,٠٪ من المنجنيز، ونحو ٥,٠ من المغنسيوم، ولا تزيد كثافتها على كثافة الألومنيوم، وهى سبيكة هامة تقاوم التآكل وتستخدم فى صنع بعض المعدات وأدوات الطهى وغيرها.

٢ ـ الماجناليوم Mangnalum :

سبيكة تتكون أساسا من الألومنيوم، وتحتوى على نسبة من المغنسيوم تتراوح بين ٢ ـ ١٠٪. وهى أخف وزنا من فلز الألومنيوم وتشبه الصُّفْر فى خواصها الميكانيكية.

٣ ـ سبيكة الألومنيوم والزنك :

سبيكة تتكون من نحو ٨٣٪ من الألومنيوم، ونحو ١٣٪ من الزنك، ونحو ٣٪ من النحاس، ونحو ١٪ من الحديد، وتتميز بصلابتها، وتستعمل فى صنع علبة التروس.

سبائك النيكل

يكون النيكل سبائك مع الحديد والنحاس والمنجنيز والكروم، أهمها ما يلى :

١ ـ فلز مونيل Monel Metal :

سبيكة تتكون من نحو ٦٦٪ من النيكل، ونحو ٣١٪ من النحاس، ونحو ١,٥٪ حديد، ونحو ١,٥٪ من المنجنيز، كما تحتوى على قدر صغير من كل من الكربون والسليكون. وهى تستخدم فى صنع كثير من الأدوات والمعدات.

٢ ـ سبيكة النيكروم Nichrome :

سبيكـة تتكون من نحو ٨٪ من النيكل، ونحو ٢٠ ٪ من الكروم، تتـميز بدرجة انصهارها العـالية، وبأنها لا تتأكسد فى الهواء، ولـذلك تستعمل فى صنع أسلاك التسخين فى الأفران الكهربائية نظرا لمقاومـتها العالية للتيار الكهربائى وعدم انصهارها فى درجات حرارة أقل من ١٣٠٠ْ سلزيوس.

سبائك الرصاص

يكون الرصاص سبائك مع عدة فلزات سبـق ذكر بعضها، ولكنه يعد المكون الأساسى فى السبائك التالية :

١ ـ فلز الطباعة Type Metal :

سبيكة تتكون من نحو ٨٥٪ رصاص وتحتوى على نسبة من الأنتيمون تتراوح بين ١٣ ـ ٣٠٪ تبعا لنوع السـبيكة المطلوبة، وقد تحتـوى بعض أنواع هذه السبائك على بعض القصدير وبعض البزمـوت، وقد تصل نسبتهما مـعا فى بعض أنواعها إلى نحو ٢٠٪، وتستعمل هذه السبيكة فى صنع حروف الطباعة.

٢ ـ فلز اللينوتيب Linotype Metal :

سبـيكة تتكون من ٨٧٪ رصاص، ونحو ١٣٪ من الأنتـيمون، وقد تحـتوى على نسبة من القصدير لا تزيد على ٢٪، وهى تنصهر عند ٢٤٦ْ سلزيوس وتصب منها حروف الطباعة.

٣ ـ معدن الخرطوش Lead Shots :

يصنع من الرصاص وتضاف إليه نسبة صغيرة من الزرنيخ لزيادة صلابته.

سبائك القصدير

يدخل القـصـدير فى تكوين بعض السـبـائك مع الفلزات الأخـرى ومنهـا النحاس والأنتيمون :

١ ـ فلز بريتانيا Britania Metal :

سبيكة تحتوى على ٩٠ ـ ٩٥٪ من القصدير، ونحو ٥ ـ ١٠٪ من الأنتيمون الذى يزيد من صلابتهـا، كما قد يضاف إليها بعض النحـاس لإعطائها لونا مميزا تستعمل فى طلاء بعض الأدوات وإعطائها مظهرا فضيا لامعا.

٢ ـ فلز بابيت Bsbbit Metal :

سبـيكة تتكون من نحو ٨٥٪ من الـقصدير، ونحـو ١٠٪ من الأنتيـمون، ونحـو ٥٪ من النحاس. تـستـعمل فـى صنع محـاور الآلات المتـحركـة وبعض التركيبات المماثلة وتعرف أحيانا باسم فلز المحاور Bearing metal.

٣ ـ فلز المرايا Speculum Metal :

سبيكة متـغيرة تحتوى على نحو ٣٣٪ من القـصدير، وعلى قدر مناسب من النحاس، وقد تزيد بها نسـبة القصدير على ذلك، والسبيكة البيضـاء تستعمل فى صنع المرايا، ويمكن تلميعها، وهى لا تتلون فى الهواء.

سبائك البزموت

أهم سبائك البزموت هى :

١ ـ سبيكة روز Rose Alloy :

سبيكة تتكون من جزأين من البزمـوت، وجزء من القصدير وجزء واحد من الرصاص، وهى سهلة الانـصهار وتستعـمل كحمام فلزى للتـسخين فى المعامل، وهى تتقلص أو تنكمش بين درجتى حرارة ٩٥ ـ ١٣١ سلزيوس.

٢ ـ سبيكة وود Wood Alloy :

سبـيكة تتكون من أربعة أجـزاء من البزموت، ومن جـزأين من الرصاص، وجزء واحد من كل من القصدير والكادميوم. وهى سبيكة سهلة الانصهار تستعمل كحمـام فلزى للتسخـين كما تستـعمل فى التشكيل بطريقـة الصب. وتصنع منها أطراف رشاشات الماء الموجودة بالأسقف فى أنظمة الرش المضادة للحريق.

سبائك الفضة

أهم سبائك الفضة هى السبيكة المعروفة باسم فضة سترلنج «Sterling Silver»، وهى تحتوى على نحو ٩٢,٥٪ فضة وتصنع منها بعض المشغولات وأقلام الحبر وغيرها.

سبائك الذهب

أهم سبائك الذهب هى :

١ ـ الذهب الأبيض :

سبيكة من فلز الذهب تحتوى على ٢٥٪ من فلز النيكل وقدر قليل من الزنك، لها مظهر البلاتين.

الجنيه الذهب:

سبيكة تتكون من ٩١,٦٧٪ من الذهب، ونحو ٨,٣٣٪ من النحاس، أى تتكون من ٢٢ جزءا من الذهب وجزأين من النحاس، ولهذا يطلق عليها اسم «الذهب ٢٢ قيراط»، ويميل لونها إلى الاحمرار ويصنع منها الجنيه الذهب.

٣ ـ ذهب الياقوت:

سبيكة تتكون من ٧٨٪ من الذهب، و٢٢٪ من فلز الألومنيوم، ولها لون الياقوت، وهى عبارة عن مركب كيميائى بين الفلزين [Au Al2] ينصهر عند ١٠٦٠ْ سلزيوس.

سبائك الحديد

الحديد النقى أكثر متانة من النحاس بمقدار مرتين، وتزيد متانته على متانة الألومنيوم بنحو أربع مرات. وتزداد متانة الحديد وصلابته عند إضافة بعض الفلزات الأخرى إليه فى أثناء تحويله إلى صلب.

وتتنوع أصناف الفلزات التى تضاف إلى الصلب، مثل المنجنيز والنيكل والكروم والسليكون والتنجستن والفناديوم والمولبدنوم، وهى تكون معه سبائك متعددة الخواص تصلح للاستخدام فى مختلف الأغراض، حيث إن هذه الإضافات تؤثر كثيرا على الخواص الطبيعية والميكانيكية للصلب الناتج.

وفيما يلى بعض هذه السبائك الهامة :

صلب المنجنيز :

يستخدم المنجنيز فى صنع نوع من الصلب غير القابل للمغنطة، وتؤدى إضافة المنجنيز إلى الصلب إلى تكوين صلب عالى المتانة، يتحمل البرى والاحتكاك، ولهذا تصنع منه أسنان بعض معدات الحفر، وبعض أجزاء الكراكات، وآلات الطحن، كما يستخدم فى صنع الخوذات التى يضعها الجنود فى ميدان القتال، وفى صنع بعض أجزاء الأسلحة الخفيفة.

وتتميز سبيكة الصلب المحتوية على نحو ١٢٪ منجنيز ونحو ١٪ من الكربون بأنها شديدة الصلابة والمتانة، وتصل قوة شدها إلى نحو ٧٠ طنا على البوصة المربعة، ويحدث لها مط قد يصل إلى نسبة ٦٠٪ من طولها الأصلى قبل أن تنكسر.

صلب النيكل :

يكون فلز النيكل محاليل جامدة مع الحديد، ويتميز صلب النيكل بصلابته العالية، ولهذا فهو يستخدم فى صنع ألواح التدريع. والسبائك التى تحتوى على نسبة عالية من النيكل تصل إلى نحو ٢٥٪ من النيكل، لا تقبل المغنطة، كما أنها تتصف بخاصية أخرى هامة هى أنها لا يتغير طولها ولا تتمدد فى مدى معين من درجات الحرارة.

وتعرف سبيكة صلب النيكل باسم «إنفار» «Invar»، وهى تستخدم فى صنع بعض المقاييس العيارية، وفى صنع بندول الساعات التى يكون فيها ثبات الطول شيئا مطلوبا ولا يتغير بتغير درجة الحرارة.

كذلك لا تتأثر مرونة سبيكة صلب النيكل بارتفاع درجة الحرارة، وهى تحتفظ بمرونتها فى حدود مقبولة تحت ظروف التشغيل المعتادة، ولذلك تصنع منها اليايات الدقيقة للساعات.

صلب السليكون :

يتحد السليكون مع حديد الصلب مكونا مركبين هما [Fe Si]، و[Fe2 Si]، ولكنه يشبه الكبريت فى أنه يكون محلولا جامدا مع الحديد بنسب مختلفة قد تصل إلى نحو ١٨٪ من السليكون.

ويؤدى وجود السليكون فى حديد الصب إلى تغيير بعض خواصه، فهو يحوله إلى معدن رمادى اللون يتميز ببعض الليونة، ويمكن قطعه بالآلات.

ويستخدم صلب السليكون المحتوى على نحو ٤٪ من السليكون فى صنع بعض المغنطيسات الكهربائية وبعض المحولات، وذلك بسبب سهولة مغنطته وسرعة فقده لهذه المغنطة بعد زوال المؤثر وانقطاع التيار الكهربائى.

ويؤدى وجود كميات صغيرة من السليكون فى الصلب إلى زيادة صلابته ومتانته، وهو يستعمل مع المنجنيز فى صنع سبائك من الصلب تصلح للاستخدام فى صناعة يايات السيارات ويايات عربات السكة الحديد.

صلب الكروم :

أهم سبائك صلب الكروم، هى تلك المعروفة باسم الصلب الذى لا يصدأ، وهى تحتوى على نحو ١٢٪ من فلز الكروم، ونحو ٠,٣٪ من الكربون. وتستخدم هذه السبيكة فى صنع المعدات التى تقاوم تأثير الأحماض وبعض أوعية التفاعل فى كثير من الصناعات، كما تصنع منها بعض أجزاء الآلات وبعض أوعية الطهى وأدوات المائدة وغيرها.

صلب القطع :

سبائك من الصلب مع بعض الفلزات الأخرى مثل التنجستن والكروم وبعض الإضافات الأخرى. ومن أمثلة هذه السبائك : السبيكة التى تحتوى على نحو ١٢ ـ ٢٢٪ تنجستن، ونحو ٢ ـ ٦٪ كروم، ونحو ٠,٣ ـ ٠,٥٪ فناديوم، ونحو ٠,٥ ـ ٠,٦ من الكربون، وهى تتميز باحتفاظها بمتانتها عند تسخينها إلى درجة الاحمرار، أى إلى نحو ٧٠٠ْ سلزيوس، ولهذا تصنع منها أدوات القطع

التي تدور بسرعة عاليـة، وترتفع درجة حرارتها كثيرا عند تشغـيلها، ولهذا يعرف باسم صلب القطع أو «High Speed Steel».

وتزيد صلابة الأدوات المصنوعة من هذه السبـيكة كثيرا على صلابة الأدوات المماثلـة المصنوعة من صلب الكربون، ويمكن اسـتخـدامها عـددا من المرات يزيد بنحو ١٠٠ ضعف عن مثيلاتها المصنوعة من صلب الكربون، دون أن تفقد صلابة حدها القاطع.

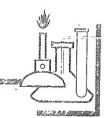
صلب الكروم والكوبالت :

سبـيكة من الصلب المحتوى على نحـو ١٣,٣٪ من الكروم، ونحو ٣,٧٪ من الكوبالت، ونـحو ٠,٧٪ من المـولبدنـوم، كمـا تحـتـوى على نحـو ٠,٤٪ سليكون، ونحو ٠,٣٪ منجنيز، ونحو ١,٥٪ كربون.

وهذه السبيكة عالية الصـلابة وشديدة المتانة، وتصنع منها بعض آلات القطع التى تتحمل درجات الحرارة العالية.



٩٧ / ٥٣٦٦	رقم الإيداع
977 - 10 -0995 - 8	I. S. B. N الترقيم الدولى



هذا الكتاب

الصناعات الكيميائية ركيزة هامة من ركائز الاقتصاد القومى فى كثير من الدول، وقد صدرت هذه السلسلة على أمل أن تسد حاجة القارئ إلى مزيد من دراسة ومعرفة هذا النوع من الصناعات الأساسية.

ويتضمن الجزء الأول من هذه السلسلة بعض الصناعات غير العضوية الثقيلة مثل صناعة الأحماض والقواعد، وعلى سبيل المثال الأحماض المعدنية الثلاثة وحمض الفوسفوريك، وكذلك هدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم والنشادر، مع نبذة عن أملاحها الهامة واستخداماتها.

كذلك يشتمل هذا الجزء على استعراض بعض طرق تركيز الخامات واستخلاص بعض الفلزات الهامة منها، مثل الحديد والنحاس والرصاص والألومنيوم، نبذة عن السبائك المستخدمة فى كثير من المجالا والتى تصنع منها عشرات من المعدات والتجهيزات.

